

SÉRIE A, N° 2561

N° D'ORDRE :

3433

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN BLANDIN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ORIENTATION DES
MICROCRISTAUX DANS LE CHAMP MAGNÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Mai 1953 devant la Commission d'examen.

MM. RIBAUD,

Président.

WYART,

JACQUINOT,

J.P. MATHIEU,

} *Examineurs.*

SÉRIE A, N° 2561

N° D'ORDRE :

3433

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN BLANDIN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ORIENTATION DES
MICROCRISTAUX DANS LE CHAMP MAGNÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Mai 1953 devant la Commission d'examen.

MM. RIBAUD,

Président.

WYART,

JACQUINOT,

J.P. MATHIEU,

} *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen.....M.A.CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA.....T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure	CHRETIEN.....T	Chimie minérale
A. DENJOY.....T	Théorie des fonctions	P. DRACH.....T	Zoologie
L. LUTAUD.....T	Géographie Physique et Géologie dynamique	KASTLER.....T	Physique
E. DARMOIS.....T	Enseignement de Physique	CHATELET.....T	Arithmétique et théorie des nombres
Robert LÉVY.....T	Physiologie comparée	EPHRUSSI.....T	Génétique
FOCH.....T	Mécanique physique et expérimentale	WURMSER.....T	Biologie physico-chimique
PAUTHENIER.....T	Electrotechnique Générale	BAUER.....T	Chimie-Physique
De BROGLIE.....T	Théories physiques	RIVIERE.....T	Géologie (P.C.B.)
JOB.....T	Chimie Générale	GAUTHERET.....T	Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT.....T	Anatomie et Histologie comparées	LUCAS.....T	Physique
COMBES.....T	Physiologie végétale	A. THOMAS.....T	Evolution des êtres organisés
GARNIER.....T	Géométrie Supérieure	ARNULF.....T	Optique appliquée
PERES.....T	Mécanique des fluides et applications	Max MORAND.....T	Physique
LAUGIER.....T	Physiologie générale	SOLEILLET.....T	Physique
TOUSSAINT.....T	Technique Aéronautique	FORTIER.....T	Mécanique expérimentale des fluides
M. CURIE.....T	Physique (P.C.B.)	DANJON.....T	Astronomie
G. RIBAUD.....T	Hautes températures	FROMAGEOT.....T	Chimie Biologique
CHAZY.....T	Mécanique analytique et Mécanique céleste	LAPORTE.....T	Physique Générale et Radioactivité
CROZE.....T	Physique théorique et physique céleste	JANET.....T	Mathématiques générales
DUPONT.....T	Théories chimiques	PETIT.....T	Biologie maritime
VALIRON.....T	Calcul différentiel et calcul intégral	QUENEX.....T	Météorologie et dynamique atmosphérique
BARRABÉ.....T	Géologie structurale et géologie appliquée	GALLIEN.....T	Biologie animale (P.C.B.)
G. DARMOIS.....T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	EICHHORN.....T	Biologie végétale (P.C.B.)
Jacques BOURCART.....T	Géographie physique et Géologie dynamique	De CUGNAC.....T	Biologie végétale (P.C.B.)
AUBEL.....T	Chimie biologique	Mlle CAUCHOIS.....T	Chimie Physique
Mme JOLIOT-CURIE.....T	Physique Générale et Radioactivité	THELLIER.....T	Physique du Globe
PLANTEFOL.....T	Botanique	AUDUBERT.....T	Electrochimie
CABANNES.....T	Recherches physiques	L'HERITIER.....T	Génétique
GRASSÉ.....T	Evolution des êtres organisés	GRIVET.....T	Radio Electricité
PREVOST.....T	Chimie organique	PONCIN.....T	Mécanique des fluides
BOULIGAND.....T	Application de l'analyse à la Géométrie	THIRY.....T	Mécanique appliquée
CHAUDRON.....T	Chimie appliquée	DUBREIL.....T	Mathématiques Générales
WYART.....T	Minéralogie	QUELET.....T	Chimie (P.C.B.)
TEISSIER.....T	Zoologie	CAGNIARD.....T	Géophysique appliquée
MANGENOT.....T	Biologie végétale	CHAMPETIER.....T	Chimie appliquée
P. AUGER.....T	Physique quantique et relativité	CUVILLIER.....T	Géologie structurale et Géologie appliquée
MONNIER.....T	Physiologie générale	JUNG.....T	Pétrographie
PIVETEAU.....T	Géologie	TRILLAT.....T	Physique (P.C.B.)
ROCARD.....T	Physique	WIEMANN.....T	Chimie (P.C.B.)
H. CARTAN.....T	Mathématiques (E.N.Sup.)	JACQUINOT.....T	Physique (P.C.B.)
SCHAEFFER.....T	Physiologie des fonctions	VASSY.....T	Physique de l'atmosphère
LAFFITE.....T	Chimie générale	DESTOUCHES.....T	Théories physiques
FAVARD.....T	Mécanique générale	M. PRUVOST.....T	Géologie
COULOMB.....T	Physique du Globe	AMIEL.....T	Chimie (P.C.B.)
Mlle COUSIN.....T	Biologie animale (P.C.B.)	HOCART.....T	Minéralogie
		MACHEBOEUF.....T	Microbiologie
		J. P. MATHIEU.....T	Physique (P.C.B.)
		COUTEAUX.....T	Biologie animale (P.C.B.)
		MAY.....T	Biologie animale (P.C.B.)
		CHOQUET.....T	Calcul différentiel
		FELDMANN.....T	Biologie (P.C.B.)
		GUINIER.....T	Physique (P.C.B.)
		JOIST.....T	Biologie (P.C.B.)

Secrétaire....Ch. MONIER

Jean BLANDIN

Thèse de Doctorat d'Etat

RECHERCHES SUR L'ORIENTATION
DES MICROCRISTAUX
DANS LE CHAMP MAGNETIQUE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552428_0042

SOMMAIRE.

L'exposé des recherches qui suivent montre que l'on peut obtenir dans le champ magnétique des préparations de microcristaux orientés aussi bien avec des corps diamagnétiques qu'avec des corps paramagnétiques.

Après avoir rappelé les principales définitions relatives aux cristaux anisotropes, et les principaux calculs qui s'y rapportent, l'auteur étudie la nature et la situation de l'ellipsoïde d'orientation inverse dans les sept systèmes cristallins, ellipsoïde qui joue un rôle important dans la théorie de l'orientation des corps anisotropes dans le champ magnétique. Il expose ensuite la méthode qui lui permet d'obtenir des microcristaux orientés par le champ magnétique à partir de solutions sursaturées ou par mélange de deux solutions diluées qui précipitent dans le champ. Il décrit l'appareillage qui nécessite seulement la possession d'un électro-aimant pouvant fournir un champ uniforme de 15.000 à 20.000 gauss dans un entrefer d'un centimètre de large, de quelques centimètres de long, et d'un microscope polarisant à platine tournante munie d'un vernier, sur lequel on adapte un dispositif photographique.

L'auteur présente quelques considérations théoriques sur l'orientation des microcristaux dans le champ magnétique, et passe ensuite aux résultats expérimentaux pour les cristaux uniaxes et les cristaux orthorhombiques : sulfates de nickel, magnésium et zinc, phosphates monopotassique et monoammonique, nitrate d'argent, sulfate de potassium, sel de Seignette, acides picrique et citrique, iodure de cadmium, bisulfate de quinine. Il en déduit la direction de susceptibilité magnétique maxima de chaque cristallin.

Puis viennent la présentation de quelques résultats expérimentaux pour des cristaux monocliniques qui ne présentent pas le phénomène de la " double orientation " : acide oxalique bihydraté, acétate de sodium, acétate neutre de plomb, bicarbonate de sodium, sulfate de cobalt, sulfates doubles de cuivre et potassium, de fer et potassium, de cuivre et ammonium, hyposulfite de sodium, et quelques corps divers, et la vérification de ces résultats expérimentaux par le calcul.

On étudie ensuite le phénomène de la " double orientation " symétrique chez les cristaux holoédriques du système monoclinique : étude mathématique particulière du phénomène pour les faces du type (pq0) et établissement de formules qui seront vérifiées expérimentalement sur quelques exemples (sulfate ferreux, sulfate de cobalt et quelques sulfates doubles de la série magnésienne présentant le phénomène , phosphate double de sodium et d'ammonium, et un cas particulier : celui du β -naphtol).

L'auteur étudie après le cas particulier du phénomène de la double orientation chez les cristaux monocliniques du type hémiedre énantiomorphe, en particulier chez l'acide tartrique droit.

Le sulfate de cuivre (triclinique) est un cas très particulier de double orientation. On vérifie par le calcul une hypothèse qui permet d'expliquer les résultats expérimentaux.

Le phénomène d'orientation des microcristaux s'étend également aux corps solubles dans les solvants organiques. On étudie l'influence de la nature du solvant : alcool, tétrachlorure de carbone, benzène, acétone, sur la benzophénone, la camphoquinone, le salol, le naphthalène, etc.

Viennent enfin quelques applications de la méthode exposée : analyse quantitative de certains corps (traces de Fe dans un sulfate double) et analyse qualitative (Identification de traces de Sm en présence de Nd, identification rapide des alcalino-terreux) , possibilité d'obtention de surfaces polarisantes.

Des planches hors-texte illustrent les résultats expérimentaux.

INTRODUCTION.

Les recherches qui suivent ont été entreprises sous la direction de mon regretté Maître, le Professeur Aimé COTTON en son Laboratoire du Grand-Electro-Aimant à Bellevue.

Désireux de rendre service au chimiste, en associant les données cristallographiques aux données magnétiques, le Professeur Aimé COTTON m'a soumis le problème de l'orientation des microcristaux dans le champ magnétique qui avait déjà été soulevé par G. DUPOUY⁽¹⁰⁾ au cours de recherches antérieures sur les propriétés magnétiques des cristaux.

Il faudrait obtenir, disait Aimé COTTON, des préparations orientées qui puissent contribuer à l'identification des corps en mesurant, d'une part, les angles cristallographiques de la face du cristal visible sur la préparation, et d'autre part, l'angle formé par la direction du champ magnétique et une certaine direction repère de la préparation. Les cristaux, sauf ceux appartenant au système cubique, s'orientent sous l'influence du champ, l'obtention de préparations de microcristaux orientés doit être possible, et les renseignements que l'on peut espérer en tirer rendront certainement service aux chimistes.

Les recherches qui suivent ont été entreprises dans cette voie.

On verra, au cours de l'exposé, que les préparations obtenues sont caractéristiques du corps pur étudié et que la méthode permet, dans des conditions appropriées, de déceler des traces d'impuretés, et dans certains cas de les doser (dosage de traces de Fe dans un sulfate double). La méthode permet l'identification de certains corps plus rapidement que par la méthode classique d'analyse qualitative (Identification de traces de Sm en présence de Nd ; identification des alcalino-terreux sur leurs précipités d'oxalate orientés).

Nous avons vérifié par le calcul les résultats d'orientation obtenus toutes les fois que nous avons pu nous procurer les données cristallographiques et magnétiques nécessaires.

Les planches hors-texte qui se trouvent à la fin de ce mémoire illustrent les préparations orientées obtenues.



RECHERCHES SUR L'ORIENTATION DES MICROCRISTAUX

DANS LE CHAMP MAGNETIQUE.

I.- RAPPEL DES CALCULS FONDAMENTAUX RELATIFS AUX CRISTAUX ANISOTROPES & DES PRINCIPALES DEFINITIONS.

Rappels sur l'isotropie et l'anisotropie.

Avant d'aborder l'étude relative à l'obtention des microcristaux orientés sous l'action du champ magnétique il convient de rappeler brièvement les notions fondamentales qui président à cette orientation et qui permettent d'expliquer les phénomènes observés.

On sait qu'un cristal suspendu par un fil de cocon et placé dans un champ magnétique uniforme prend, en général, une orientation bien déterminée par rapport aux lignes de force du champ. Nous disons en général, car les cristaux comme le chlorure de sodium, qui appartiennent au système cubique, ne s'orientent pas sous l'action du champ magnétique. De tels cristaux, qui possèdent des propriétés identiques dans toutes les directions, non seulement au point de vue magnétique, mais encore au point de vue optique, électrique, propagation de la chaleur, etc, sont dits isotropes. Les autres cristaux, qui possèdent des propriétés différentes suivant les directions, tant au point de vue magnétique, qu'optique, électrique, etc, sont dits anisotropes.

Les cristaux isotropes appartiennent au système cubique et les anisotropes à tous les autres systèmes. Nous ne parlerons pas, dans cette étude, des cristaux ferromagnétiques comme la magnétite, qui ne présentent qu'une symétrie cubique approchée, et qui ont fait l'objet de recherches spéciales.

Il s'ensuit que seuls les cristaux anisotropes suspendus à un fil de cocon dans le champ magnétique prendront une orientation bien déterminée par rapport aux lignes de force. Les cristaux cubiques n'intéressent donc pas les recherches qui suivent.

Intensité d'aimantation dans un cristal anisotrope.

L'intensité d'aimantation mesure le moment magnétique de l'unité de volume de la substance. On la représente par un vecteur $\vec{J}$. Son expression est donnée par :

$$d\vec{M} = \vec{J} dv$$

Dans le cas d'un cristal anisotrope, le vecteur $\vec{J}$ n'est pas parallèle au champ. Soit dv un petit volume de matière isolée dans le cristal et $d\sigma$ une portion de la surface limitant ce cristal au point M. Soit $\vec{n}$ le vecteur unitaire porté par la normale en M à la surface. Le petit élément de volume défini ci-dessus se comporte comme un aimant dont le moment magnétique est mesuré par l'intensité d'aimantation J_n en désignant par J_n la projection du vecteur $\vec{J}$ sur la normale à la surface au point M. Désignons par α, β, γ , les angles formés par les axes rectangulaires Ox, Oy, Oz avec la normale $\vec{n}$. Les composantes du vecteur $\vec{n}$ sont $(\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$ et celles de $\vec{J}$ (J_x, J_y, J_z), de sorte que $J_n = \varpi$ (en désignant par ϖ la densité superficielle de masse magnétique) est donné par l'expression suivante :

$$\vec{J} \cdot \vec{n} = J_n = J_x \cos \alpha + J_y \cos \beta + J_z \cos \gamma \quad (1)$$

Je propose d'utiliser les notations tensorielles pour les calculs qui suivent. J'ai fait tous les calculs, classiques ou non, sous cette forme condensée.

Les composantes J_k de $\vec{J}$ (ou $k = x, y, z$) peuvent s'exprimer en fonction des composantes H_i de $\vec{H}$ ($i = x, y, z$) par une expression de la forme :

$$J_k = \sum a_k^i H_i$$

i est indice muet, donc indice de sommation, ce qui permet de supprimer les signes Σ et d'écrire simplement, suivant la convention d'Einstein adoptée en calcul tensoriel :

$$J_k = a_k^i H_i \quad (2)$$

Les a_k^i sont les composantes du tenseur d'intensité d'aimantation. Soit H la longueur du vecteur $\vec{H}$ porté par $\vec{n}$. On a :

$$H_k = H \cos (\vec{n}, \vec{k}) \quad (3)$$

et de même, d'après (1) :

$$J_n = J_k \cos (\vec{n}, \vec{k}) \quad (4)$$

de (2) et (3), on tire :

$$J_k = a_k^1 H \cos(\vec{n}, \vec{i}) \quad (5)$$

D'où :

$$J_n = H a_k^1 \cos(\vec{n}, \vec{i}) \cos(\vec{n}, \vec{k}) \quad (6)$$

Développons cette expression condensée en remarquant que

$(\vec{n}, \vec{x}) = \alpha$, $(\vec{n}, \vec{y}) = \beta$, $(\vec{n}, \vec{z}) = \gamma$. Il vient :

$$J_n = H \left[a_x^1 \cos^2 \alpha + a_y^1 \cos^2 \beta + a_z^1 \cos^2 \gamma + (a_y^z + a_z^y) \cos \beta \cos \gamma + (a_z^x + a_x^z) \cos \gamma \cos \alpha + (a_x^y + a_y^x) \cos \alpha \cos \beta \right] \quad (7)$$

$$\text{En posant } \sqrt{\frac{H}{J_n}} \cos(\vec{n}, \vec{i}) = R \cos(\vec{n}, \vec{i}) = 1 \quad (8)$$

R sera le rayon vecteur parallèle à la direction (α, β, γ) de l'ellipsoïde d'aimantation inverse :

$$a_x^1 x^2 + a_y^1 y^2 + a_z^1 z^2 + (a_y^z + a_z^y) yz + (a_z^x + a_x^z) zx + (a_x^y + a_y^x) xy = 1 \quad (9)$$

Ellipsoïde d'aimantation inverse. Susceptibilités magnétiques principales.

Il y a 9 coefficients à déterminer, dans l'équation relative à l'ellipsoïde d'aimantation inverse.

Nous allons montrer que ces 9 coefficients se réduisent à 3, les trois coefficients restants étant ceux pour lesquels $i = k$, les autres étant nuls.

Pour faire cette réduction à trois coefficients, nous rapporterons l'ellipsoïde à des axes principaux déterminés, et nous ferons intervenir certaines considérations d'énergie (1).

Un ellipsoïde dont l'équation a la forme (9) possède trois directions principales que nous pouvons déterminer par " l'équation en S " relative aux quadriques. Nous obtiendrions ainsi trois directions rectangulaires dépendant des coefficients a_k^1 . Il serait compliqué de rapporter l'ellipsoïde à de telles directions, aussi l'on préfère prendre les trois directions principales suivant les trois axes rectangulaires x, y, z et déterminer les coefficients a_k^1 pour qu'il en soit ainsi.

On sait qu'un ellipsoïde rapporté à ses axes principaux a une équation de la forme :

$$Ax^2 + By^2 + Cz^2 = 1 \quad (10)$$

Dans cette équation, les termes rectangles yz , zx , xy ont disparu. Par suite, pour que, dans l'équation (9), l'ellipsoïde admette x , y , z comme axes principaux, il suffit que les coefficients des termes rectangles soient nuls, c'est-à-dire que :

$$a_{yz}^x + a_{yz}^y = a_{xz}^x + a_{xz}^z = a_{xy}^y + a_{xy}^x = 0 \quad (11)$$

ce qui entraîne l'expression générale :

$$a_{ik}^i = -a_{ki}^k \text{ pour } i \neq k \quad (12)$$

L'ellipsoïde d'aimantation inverse admet alors pour équation :

$$a_x^x x^2 + a_y^y y^2 + a_z^z z^2 = 1 \quad (13)$$

et les composantes du tenseur intensité d'aimantation sont données par le tableau provisoire suivant :

$$\begin{vmatrix} a_x^x & a_{xy}^x & a_{xz}^x \\ -a_{xy}^x & a_y^y & a_{yz}^y \\ -a_{xz}^x & -a_{yz}^y & a_z^z \end{vmatrix} \quad (14)$$

Les considérations d'énergie ⁽¹⁾ que nous allons développer vont nous montrer que $a_{ik}^i = a_{ki}^k$ dans tous les cas. Notre équation (9) pourrait alors s'écrire à priori :

$$a_x^x x^2 + a_y^y y^2 + a_z^z z^2 + 2a_{yz}^z yz + 2a_{zx}^x zx + 2a_{xy}^y xy = 1 \quad (15)$$

En rapportant l'ellipsoïde aux axes principaux x , y , z , on obtient (13).

Nous allons montrer maintenant que l'on peut encore réduire le nombre de ces composantes à 3, par des considérations d'énergie (1).

Considérons une petite sphère de volume v , constituée par une matière anisotrope, et placée dans le champ magnétique. Elle est soumise à un couple qui a pour expression :

$$\vec{C} = \vec{M} \wedge \vec{H} = (\vec{J} \wedge \vec{H})v \quad (16)$$

On en tire :

$$C_x = (J_y H_z - J_z H_y) v \quad (17)$$

et d'autres expressions analogues pour C_y et C_z .

En remplaçant J_k par sa valeur donnée par (2), on obtient :

$$C_x = \left[a_y^z H_z^2 - a_z^y H_y^2 + (a_y^y - a_z^z) H_y H_z + H_x (a_y^x H_z - a_z^x H_y) \right] v \quad (18)$$

et deux expressions analogues pour C_y et C_z .

Prenons $\vec{H}$ normal à $\vec{x}$ par exemple, de sorte que :

$$(\vec{H}, \vec{y}) = \varphi. \text{ Alors } H_x = 0; H_y = H \cos \varphi; H_z = H \sin \varphi \quad (19)$$

On aura alors :

$$C_x = \left[a_y^z \sin^2 \varphi - a_z^y \cos^2 \varphi + (a_y^y - a_z^z) \sin \varphi \cos \varphi \right] H^2 v \quad (20)$$

Le travail fourni par la rotation de la sphère soumise au couple C_x doit être nul pour une rotation de 2π , sinon la sphère serait une source inépuisable d'énergie, ce qui est absurde. On a donc nécessairement : $T = 0$ soit :

$$(21) \quad T = \int_0^{2\pi} C_x d\varphi = 0 \quad \text{On sait que } \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi = \pi$$

et également $\int_0^{2\pi} \sin \varphi \cos \varphi d\varphi = 0$. On a donc :

$$(22) \quad \pi H^2 v (a_y^z - a_z^y) = 0 \quad \text{d'où } a_y^z = a_z^y$$

On démontrerait de même, par permutation circulaire des axes que $a_z^x = a_x^z$ et $a_x^y = a_y^x$. En résumé :

$$a_k^i = a_i^k \quad \text{si } i \neq k \quad (23)$$

Or, nous avons démontré que $a_k^i = -a_i^k$ si $i \neq k$

On a donc nécessairement

$$a_k^i = 0 \quad \text{si } i \neq k \quad (24)$$

Les composantes du tenseur se réduisent donc bien à 3. Leur tableau est alors le suivant:

$$\begin{vmatrix} a_x^x & 0 & 0 \\ 0 & a_y^y & 0 \\ 0 & 0 & a_z^z \end{vmatrix}$$

On pose $a_i^i = \chi_i$

On a donc l'expression :

$$J_k = \chi_k^H H_k \quad (25)$$

qui donne la valeur de l'intensité d'aimantation.

χ est la susceptibilité magnétique (en volume).
On pose souvent, en désignant par d la densité du corps considéré :

$$\chi_k = \chi_k^d d \quad (26)$$

où χ est le coefficient d'aimantation (massique) ou susceptibilité magnétique massique, que l'on considère le plus souvent dans les mesures.

D'après (3), (4) et (25) on déduit :

$$\vec{J}_n = H\chi_k \cos^2(\vec{n}, \vec{k}) = H\chi_n \quad (27)$$

En posant :

$$\chi_n = \chi_k \cos^2(\vec{n}, \vec{k}) = \chi_x \cos^2\alpha + \chi_y \cos^2\beta + \chi_z \cos^2\gamma \quad (28)$$

par analogie avec (6) où les termes rectangles ont disparu.

χ_n représente la susceptibilité magnétique en volume dans la direction de la force résultante, formant les angles α, β, γ , avec les axes d'aimantation. Même raisonnement pour le coefficient χ_n .

L'ellipsoïde d'aimantation inverse, que nous avons considéré, a donc pour équation :

$$\chi_x x^2 + \chi_y y^2 + \chi_z z^2 = 1 \quad (29)$$

C'est encore l'ellipsoïde inverse des susceptibilités magnétiques en volume.

Si nous effectuons le changement de coordonnées défini par

$$X = x\chi_x, \quad Y = y\chi_y, \quad Z = z\chi_z$$

nous obtenons l'équation d'un ellipsoïde d'aimantation direct :

$$\frac{X^2}{\chi_x} + \frac{Y^2}{\chi_y} + \frac{Z^2}{\chi_z} = 1$$

Aimantation d'une sphère dans un champ magnétique uniforme.

Les forces agissant sur un corps quelconque placé dans un champ magnétique uniforme dépendent de son orientation et par suite de sa forme. La forme intervient surtout pour les corps ferromagnétiques et fortement paramagnétiques, et son influence est très faible pour les diamagnétiques. Le phénomène n'est simple que si l'aimantation est uniforme à l'intérieur du corps, c'est ce qui a lieu pour un corps sphérique, cristallisé ou non.

Une sphère non aimantée (2) peut être considérée comme la superposition de deux sphères égales, aimantées en sens contraire dans toute la masse, avec une densité uniforme ϖ par unité de volume. Lors de l'aimantation, tout se passe comme si les deux sphères se déplaçaient l'une par rapport à l'autre dans le sens de $\vec{J}$ d'une certaine distance AA' (fig.1).

Le champ démagnétisant est donc parallèle et de sens contraire à l'aimantation et de valeur constante quel que soit le point M.

Les résultats ci-dessus sont valables aussi bien pour une sphère isotrope que pour une sphère cristallisée. Le vecteur $\vec{h}'$ est toujours parallèle à $\vec{J}$, mais, dans le cas où la sphère est cristallisée, le champ magnétique $\vec{h}$ n'est pas, en général, parallèle à $\vec{J}$.

Calcul de l'intensité d'aimantation d'une sphère cristalline.

Le champ résultant à l'intérieur de la sphère est formé de deux champs : le champ $\vec{h}$ dans lequel elle est placée, et le champ démagnétisant $\vec{h}'$. On a (2) :

$$J_k = \chi_k H_k = \chi_k (h_k + h'_k) \quad (36)$$

où $k = x, y, z$, suivant les notations précédentes.

En portant dans (36) la valeur de h' donnée par (35) on obtient :

$$J_k = \chi_k \left(h_k - \frac{4\pi}{3} J_k \right) \quad (37)$$

D'où :

$$J_k = \frac{\chi_k}{1 + \frac{4\pi}{3} \chi_k} h_k \quad (38)$$

Ou, en introduisant la perméabilité $\mu_k = 1 + 4\pi \chi_k$

$$J_k = \frac{3}{4\pi} \frac{\mu_k - 1}{\mu_k + 2} h_k \quad (39)$$

On pose

$$g_k = \frac{3}{4\pi} \frac{\mu_k - 1}{\mu_k + 2} \quad (40)$$

On a alors l'expression :

$$J_k = g_k h_k \quad (41)$$

Dans les cas usuels, pour les corps diamagnétiques ou faiblement paramagnétiques, χ est très petit devant l'unité et l'on peut considérer que g est très peu différent de χ (38 et 41).

Orientation d'une sphère cristallisée dans un champ magnétique uniforme.

Le champ magnétique uniforme dans lequel la sphère est placée exerce sur cette dernière une action qui se réduit à un couple (voir fig.1) dont le moment est :

$$\vec{C} = m \vec{h} \wedge \vec{AA'} \quad (42)$$

Ce couple tend à faire tourner les sphères jusqu'à ce que la direction AA' de l'aimantation $\vec{J}$ soit parallèle au champ. Si v est le volume de la sphère, $m = v\varpi$.

On a donc :

$$\vec{C} = v\varpi \vec{h} \wedge \vec{AA'} = v \vec{J} \wedge \vec{h} \quad (43)$$

Or, $h_k = h \cos(\vec{h}, \vec{k})$ et $J_k = g_k h_k$

Le moment $\vec{C}$ est alors égal au déterminant symbolique :

$$C = v \begin{vmatrix} \vec{x} & \vec{y} & \vec{z} \\ g_x h_x & g_y h_y & g_z h_z \\ h_x & h_y & h_z \end{vmatrix} = v h^2 \begin{vmatrix} \vec{x} & \vec{y} & \vec{z} \\ g_x \cos(\vec{h}, \vec{x}) & g_y \cos(\vec{h}, \vec{y}) & g_z \cos(\vec{h}, \vec{z}) \\ \cos(\vec{h}, \vec{x}) & \cos(\vec{h}, \vec{y}) & \cos(\vec{h}, \vec{z}) \end{vmatrix}$$

Les composantes sont données par les expressions :

$$C_1 = v h^2 (g_j - g_k) \cos(\vec{h}, \vec{j}) \cos(\vec{h}, \vec{k}) \quad (44)$$

Le moment $\vec{C}$ tend à faire tourner la sphère autour d'une droite perpendiculaire au plan défini par $\vec{J}$ et $\vec{h}$. Il est proportionnel au carré du champ h et au volume de la sphère.

Suspendons la sphère suivant Oz, $\vec{h}$ étant dans le plan xoy, tel que $(\vec{h}, \vec{x}) = \varphi$. En négligeant κ devant l'unité, on aura :

$$C_x = C_y = 0 \quad C_z = \frac{1}{2} M h^2 (\chi_x - \chi_y) \sin 2\varphi \quad (45)$$

M est la masse de la sphère et χ le coefficient d'aimantation.

Ellipsoïde d'orientation inverse.

Nous venons d'établir l'expression des coefficients g_k qui interviennent pour les corps fortement paramagnétiques et ferromagnétiques. Considérons l'ellipsoïde :

$$g_x x^2 + g_y y^2 + g_z z^2 = 1 \quad (46)$$

que nous appelons ellipsoïde d'orientation inverse. Soit M un point de cet ellipsoïde. Menons le plan tangent en M et de son centre O abaissons une perpendiculaire OD sur ce plan tangent : la longueur OD est égale à l'inverse de la longueur du vecteur $\vec{n}$ (2).

→ La normale à la surface en M (x_0, y_0, z_0) porte le vecteur $\vec{n} (x_0 g_x, y_0 g_y, z_0 g_z)$. Le plan tangent en M a pour équation :

$$g_x x_0 x + g_y y_0 y + g_z z_0 z = 1 \quad (47)$$

La droite perpendiculaire à ce plan et passant par l'origine a pour équation :

$$\frac{|\vec{OP}|}{|\vec{n}|} = \frac{x}{g_x x_0} = \frac{y}{g_y y_0} = \frac{z}{g_z z_0} \quad (48)$$

A l'intersection D de cette droite et du plan tangent, nous avons :

$$\frac{|\vec{OD}|}{|\vec{n}|} = \lambda = \frac{x}{g_x x_0} = \frac{y}{g_y y_0} = \frac{z}{g_z z_0} \quad (49)$$

En portant les valeurs de x, y, z, ainsi déterminées dans (47), on a :

$$(g_x x_0)^2 + (g_y y_0)^2 + (g_z z_0)^2 = 1/\lambda \quad (50)$$

$$\text{et} \quad |\vec{OD}| = |\vec{n}| \lambda = \left[(g_x x_0)^2 + (g_y y_0)^2 + (g_z z_0)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} = \left[(g_1^1)^2 \right]_M^{-\frac{1}{2}} \quad (51)$$

Donnons au champ la grandeur et la direction de la droite OM, de sorte que :

$$h_1 = 1 \quad (52)$$

On obtient alors
$$OD = \left[(g_1 h_1)^2 \right]_M^{-\frac{1}{2}} \quad (53)$$

ou, d'après (41) :

$$OD = \left[(j_1)^2 \right]_M^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{j} \quad (54)$$

Nous obtenons donc bien le résultat annoncé (2).

La plupart du temps, nous pourrions confondre l'ellipsoïde d'aimantation inverse et l'ellipsoïde d'orientation inverse, étant donné la faible différence des coefficients g et $\mathcal{K}$ pour les corps diamagnétiques et faiblement paramagnétiques. Il n'en sera pas de même pour les corps ferromagnétiques ou fortement paramagnétiques.

Champ démagnétisant dans le cas général. Cas d'un ellipsoïde.

Les calculs précédents se rapportent au cas où le cristal a été taillé en forme de sphère : le cas général est beaucoup plus compliqué, car le champ démagnétisant ne revêt pas une expression simple, et dans le cas des cristaux fortement paramagnétiques ou ferromagnétiques, il faut en tenir compte ; le calcul d'ailleurs ne peut être mené à bonne fin que dans ces cas simples, en tenant compte de la théorie du potentiel.

Un aimant, dont le volume du parallélépipède élémentaire en M est $d\tau$, crée en M un potentiel élémentaire dV qui a pour expression :

$$dV = \frac{dm}{r} = \frac{\rho d\tau}{r} = \frac{\rho r d\tau}{r^2} = \frac{d\mathcal{M}}{r^2} = \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{r} \right) \cdot \vec{j} d\tau \quad (55)$$

car on a $\overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{r} \right) = \frac{1}{r^2}$ dirigé suivant la même direction que $\vec{j}$

Le potentiel créé par l'aimant en M est donc :

$$V = \iiint_V \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{r} \right) \cdot \vec{j} d\tau \quad (56)$$

En appliquant la formule classique

$$\text{div} (m \vec{u}) = m \text{div} \vec{u} + (\overrightarrow{\text{grad}} m) \cdot \vec{u} \quad (57)$$

On peut écrire :

$$\overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{r} \right) \cdot \vec{J} = \text{div} \left(\frac{1}{r} \vec{J} \right) - \left(\frac{1}{r} \right) \text{div} \vec{J} \quad (58)$$

L'expression (56) devient alors :

$$V = \iiint_V \text{div} \left(\frac{1}{r} \vec{J} \right) d\tau - \iiint_V \frac{1}{r} \text{div} \vec{J} d\tau = \iint_{\Sigma} \frac{1}{r} \vec{J} \cdot \vec{n} d\sigma - \iiint_V \frac{1}{r} \text{div} \vec{J} d\tau \quad (59)$$

Nous ferons la supposition que l'aimantation est uniforme, pour le reste des calculs. Dans ce cas, $\text{div} \vec{J} = 0$ et il reste l'expression classique bien connue :

$$V = \iint_{\Sigma} \frac{1}{r} \vec{J} \cdot \vec{n} d\sigma = J \iint_{\Sigma} \cos(\vec{J}, \vec{n}) \frac{d\sigma}{r} = J_n \iint_{\Sigma} \frac{d\sigma}{r} \quad (60)$$

L'intégrale étant étendue à la surface Σ de l'aimant V étant le potentiel d'une couche distribuée sur la surface Σ du corps, la densité étant $J \cos(\vec{J}, \vec{n}) = J_n$.

Nous emploierons un artifice de calcul semblable à celui utilisé dans le cas d'une sphère : on considère le corps aimanté comme formé par la juxtaposition de deux corps identiques aimantés en sens contraire dans toute la masse avec une densité uniforme ρ par unité de volume. Lors de l'aimantation, tout se passe comme si les deux corps se déplaçaient l'un par rapport à l'autre dans le sens de $\vec{J}$ d'une certaine quantité $d\lambda$.

Soit alors ρU le potentiel du premier corps, le potentiel du second corps pris au même point sera $-\rho(U + dU)$. Le potentiel de l'ensemble est, d'après E. MATHIEU (3) :

$$V = \rho U - \rho(U + dU) = - \frac{dU}{d\lambda} \rho d\lambda = - \frac{dU}{d\lambda} J \quad (61)$$

$\vec{\lambda}$ étant le vecteur unitaire suivant la direction du déplacement (direction de $\vec{J}$), on peut écrire, les cosinus directeurs de $\vec{\lambda}$ étant $\frac{dx}{d\lambda}$, $\frac{dy}{d\lambda}$, $\frac{dz}{d\lambda}$:

$$V = -J \frac{dU}{d\lambda} = -J \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{d\lambda} \right) = -J \overrightarrow{\text{grad}} U \cdot \vec{\lambda} = - \overrightarrow{\text{grad}} U \cdot \vec{J} \quad (62)$$

L'expression $V = -\vec{J} \cdot \vec{\text{grad}} U$ permet donc de ramener la détermination du potentiel V au potentiel U d'un corps plein renfermé sous la surface Σ et dont la densité est égale à l'unité.

Le champ démagnétisant, à l'intérieur du corps est donné par :

$$\vec{h}' = - \vec{\text{grad}} V \quad (63)$$

Soit encore :

$$\vec{h}' = \vec{\text{grad}} \left[\vec{J} \cdot \vec{\text{grad}} U \right] \quad (64)$$

En explicitant, j'obtiens :

$$\vec{h}' = \vec{\text{grad}} \left(J_j \frac{\partial U}{\partial j} \right) = J_j \vec{\text{grad}} \frac{\partial U}{\partial j} \quad (65)$$

les composantes h'_k ont alors pour expression, $\vec{J}$ étant uniforme :

$$h'_k = J_j \frac{\partial^2 U}{\partial j \partial k} \quad (66)$$

En remplaçant h'_k par sa valeur dans l'expression :

$$J_k = \chi_k H_k = \chi_k (h_k + h'_k)$$

on obtient :

$$J_k = \chi_k \left(h_k + J_j \frac{\partial^2 U}{\partial j \partial k} \right) \quad (67)$$

On en déduit : $J_i = f_i^k h_k$, où les f sont des fonctions des dérivées partielles et χ_k des χ .

J étant uniforme, il doit en être de même des f , ce qui est réalisé pour $f = \text{constante}$. Ceci est réalisé en particulier pour

$$\frac{\partial^2 U}{\partial j \partial k} = \text{constante}$$

C'est en particulier ce qui a lieu pour l'ellipsoïde d'équation

$$\frac{x^2}{a_x^2} + \frac{y^2}{a_y^2} + \frac{z^2}{a_z^2} = 1$$

La densité étant égale à l'unité, le potentiel a pour valeur, en un point intérieur, d'après Dirichlet (3) :

$$U = \pi a_x a_y a_z \int_0^\infty \left(1 - \frac{x^2}{s + a_x^2} - \frac{y^2}{s + a_y^2} - \frac{z^2}{s + a_z^2} \right) \frac{ds}{D}$$

avec :

$$D = \left[(s + a_x^2) (s + a_y^2) (s + a_z^2) \right]^{\frac{1}{2}}$$

On a alors :

$$\frac{\partial U}{\partial j} = - 2\pi a_x a_y a_z \int_0^\infty \frac{j ds}{(s + a_j^2) D}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial j^2} = - 2\pi a_x a_y a_z \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_j^2) D} ; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial j \partial k} = 0$$

On pose :

$$A_j = \pi a_x a_y a_z \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_j^2) D} = \text{constante}$$

D'après (66), il vient donc, pour le champ démagnétisant :

$$h'_k = - 2 A_k j_k$$

Dans le cas d'une sphère de rayon à, l'intégrale A a pour valeur

$$A = \pi a^3 \int_0^\infty (s + a^2)^{-\frac{5}{2}} ds = \frac{2\pi}{3}$$

D'où :

$$h'_k = - \frac{4\pi}{3} j_k \quad \text{et} \quad \vec{h'} = - \frac{4\pi}{3} \vec{j}$$

Résultat déjà trouvé par une autre méthode (35) .

En un point extérieur au corps, celui-ci crée par son aimantation un champ $\vec{h}''$ qui se superpose au champ $\vec{h}$.

Calculons $\vec{h}''$ pour un ellipsoïde.

D'après Dirichlet, pour l'ellipsoïde précédent, le potentiel créé en un point extérieur a pour expression (3) :

$$U_e = \pi a_x a_y a_z \int_{\sigma}^{\infty} \left(1 - \frac{x^2}{s+a_x^2} - \frac{y^2}{s+a_y^2} - \frac{z^2}{s+a_z^2} \right) \frac{ds}{D} \quad (68)$$

La limite inférieure σ étant une quantité positive, fonction de x, y, z , donnée par l'équation :

$$\frac{x^2}{a_x^2 + \sigma} + \frac{y^2}{a_y^2 + \sigma} + \frac{z^2}{a_z^2 + \sigma} = 1 \quad (69)$$

En un point extérieur, on a encore

$$h_k'' = \int_j \frac{\partial^2 U}{\partial j \partial k} \quad (70)$$

Il suffit donc de calculer les dérivées partielles du 2ème ordre du potentiel U_e pour trouver le champ $\vec{h}''$ à l'extérieur du corps. Ici, nous avons une limite variable. Il faut donc appliquer la formule générale de dérivation sous le signe somme :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_{a(\lambda)}^{b(\lambda)} f(s, \lambda) ds = \int_{a(\lambda)}^{b(\lambda)} f'_\lambda(s, \lambda) ds + \frac{db}{d\lambda} f(b, \lambda) - \frac{da}{d\lambda} f(a, \lambda)$$

Ici, $b(\lambda) = \infty$ $a = \sigma(x, y, z)$ et $\lambda = x$, ou y ou z , alternativement. Dans ce qui suit, nous désignerons par D' ce que devient D quand on y remplace s par σ . On a :

$$\frac{\partial U_e}{\partial k} = - 2\pi a_x a_y a_z k \int_{\sigma}^{\infty} \frac{ds}{(s+a_k^2)^2 D} \quad (71)$$

le coefficient de $\frac{d\sigma}{dk}$ étant nul, d'après (69).

Il vient :

$$\frac{\partial^2 U_e}{\partial k^2} = - 2\pi a_x a_y a_z \int_{\sigma}^{\infty} \frac{ds}{(s+a_k^2)^2 D} + \frac{2\pi a_x a_y a_z k}{D'} \frac{1}{(\sigma+a_k^2)} \frac{\partial \sigma}{\partial k} \quad (72)$$

et pour $k \neq j$:

$$\frac{\partial^2 U_e}{\partial k \partial j} = \frac{2\pi a_x a_y a_z k}{D'} \frac{1}{(\sigma+a_k^2)} \frac{\partial \sigma}{\partial j} \quad (73)$$

Les dérivées partielles $\frac{\partial \sigma}{\partial k}$ sont données par des expressions de la forme :

$$\frac{2k}{a_k^2 + \sigma} - \left[\frac{x^2}{(a_x^2 + \sigma)^2} + \frac{y^2}{(a_y^2 + \sigma)^2} + \frac{z^2}{(a_z^2 + \sigma)^2} \right] \frac{\partial \sigma}{\partial k} = 0 \quad (74)$$

En portant les expressions (72) et (73) dans (70), on obtient les expressions de h_k'' :

$$h_k'' = - 2\pi a_x a_y a_z \int_{\sigma}^{\infty} \frac{ds}{(s+a_k^2)^2 D} + \frac{2\pi a_x a_y a_z}{D'} \left[\frac{\int x^2}{\sigma+a_x^2} + \frac{\int y^2}{\sigma+a_y^2} + \frac{\int z^2}{\sigma+a_z^2} \right] \frac{\partial \sigma}{\partial k} \quad (75)$$

Le champ produit à l'extérieur de l'ellipsoïde n'est donc pas uniforme, puisqu'il dépend du point choisi. Au voisinage de la surface, le champ uniforme $\vec{H}$ est donc perturbé par $\vec{h}''$.

Le calcul ci-dessus montre la complexité du problème dès que le cristal a une forme géométrique compliquée.

Susceptibilité magnétique apparente.

Les cristaux que nous étudierons sont, en général, immergés dans une solution qui possède une certaine susceptibilité magnétique. Nous nous proposons alors de calculer la " susceptibilité magnétique apparente ". (J'ai étendu aux cristaux anisotropes la notion de susceptibilité magnétique apparente utilisée par Ch. SORET (2)).

Désignons par a l'élément de surface Σ de séparation de deux milieux 1 et 2. Cet élément est soumis à une aimantation

$$\vec{J}_2 \cdot \vec{n} = J_2 \cos \theta_2 \quad (76)$$

($\vec{n}$ étant le vecteur unitaire porté par la normale à la surface) par suite de l'aimantation du milieu 2, et à une aimantation

$$\vec{J}_1 \cdot \vec{n} = J_1 \cos (\pi - \theta_1) = -J_1 \cos \theta_1 \quad (77)$$

due à l'aimantation du milieu 1. (On a θ_1 et $\theta_2 < \pi/2$).

L'aimantation totale de l'élément est :

$$J'_n = (\vec{J}_2 + \vec{J}_1) \cdot \vec{n} = J_2 \cos \theta_2 - J_1 \cos \theta_1 \quad (78)$$

Nous supposerons le milieu 2 isotrope et le milieu 1 anisotrope (cas d'un cristal plongé dans sa solution). Nous noterons h_k les composantes relatives au milieu 1, conservant h_2 pour le milieu 2.

Dans le milieu 1, il existe alors un champ démagnétisant h'_k parallèle à J_k et dans le milieu isotrope un champ h'_2 parallèle à J_2 . En appliquant le théorème de Gauss au tube de force défini par la figure, on a :

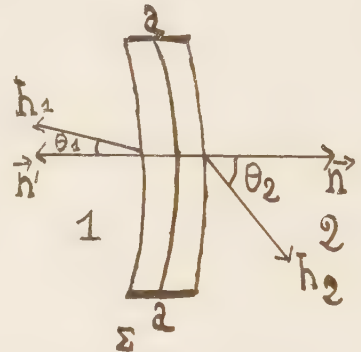
$$(\vec{h}'_k + \vec{h}'_2) \cdot \vec{n} = h'_k \cos \theta_k - h'_2 \cos \theta_2 = 4\pi J'_{kn} \quad (79)$$

De (78), on tire :

$$J'_{kn} = \chi_2 h'_2 \cos \theta_2 - \chi_k h'_k \cos \theta_k \quad (80)$$

En portant cette valeur dans (79) on a l'équation :

$$(1 + 4\pi \chi_k) h'_k \cos \theta_k = (1 + 4\pi \chi_2) h'_2 \cos \theta_2 \quad (81)$$



En introduisant les perméabilités μ et les inductions $\vec{B}'$:

$$\mu_k h'_k \cos \theta_k = \mu_2 h'_2 \cos \theta_2 \quad (82) \quad \text{ou} \quad B'_k \cos \theta_k = B'_2 \cos \theta_2 \quad (83)$$

En combinant (79) et (82), on obtient :

$$\left(1 - \frac{\mu_k}{\mu_2}\right) h'_k \cos \theta_k = 4\pi J'_{k_n} \quad (84)$$

ou encore :

$$J'_{k_n} = - \frac{\chi_k - \chi_2}{1 + 4\pi\chi_2} h'_k \cos \theta_k \quad (85)$$

Si le milieu 2 n'était pas aimantable, on aurait :

$$J_{k_n} = - \chi_k h'_k \cos \theta_k \quad (86)$$

L'aimantation J'_{k_n} est donc la même que si le milieu 1 était placé dans un milieu non aimantable et avait une susceptibilité magnétique :

$$\chi'_k = \frac{\chi_k - \chi_2}{1 + 4\pi\chi_2} \quad (87)$$

χ'_k est la susceptibilité apparente. Elle est positive si $\chi_k - \chi_2 > 0$ et négative si $\chi_k - \chi_2 < 0$

Dans le cas d'une sphère, les coefficients g deviennent g' tels que :

$$g'_k = \frac{\chi'_k}{1 + \frac{4}{3}\pi\chi'_k} = \frac{3}{4\pi} \frac{\frac{\mu_k}{\mu_2} - 1}{\frac{\mu_k}{\mu_2} + 2} \quad (88)$$

Ellipsoïde d'orientation inverse dans le cas général.

Nous avons vu que, dans le cas des cristaux para-magnétiques et ferromagnétiques, il fallait tenir compte du champ démagnétisant agissant à l'intérieur du cristal. Dans ce cas, on a l'expression :

$$J_k = \chi_k \left[h_k + J_j \frac{\partial^2 U_i}{\partial j \partial k} \right] \quad (67)$$

U désigne le potentiel à l'intérieur. Dans ce qui suit, nous supprimerons l'indice i pour faciliter l'écriture.

J'ai effectué le calcul, dans le cas général, de la manière suivante :

$$\text{Posons :} \quad b_k^j = \frac{\partial^2 U}{\partial j \partial k} \quad (89)$$

On voit de suite que :

$$b_k^j = b_j^k \quad (90)$$

De (67) , en résolvant par rapport à J_k , on tire :

$$J_k = g_k^i h_i \quad (91)$$

Avec :

$$g_k^i = - \frac{1}{\Delta} \chi_k \left[(b_i^1 \chi_i - 1)(b_j^j \chi_j - 1) - \chi_i \chi_j (b_j^i)^2 \right] \quad (92)$$

et pour $i \neq k$

$$g_k^i = - \frac{1}{\Delta} \chi_i \chi_k \left[\chi_j b_j^i b_k^j - b_k^i (b_j^j \chi_j - 1) \right] \quad (93)$$

(sans sommation;
remplacer i, j, k
par x, y, z)

Le déterminant Δ a pour expression :

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \chi_x^{-1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} \chi_x & \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} \chi_x \\ \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} \chi_y & \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \chi_y^{-1} & \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} \chi_y \\ \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial x} \chi_z & \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial y} \chi_z & \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \chi_z^{-1} \end{vmatrix} \quad (94)$$

De (90) et (93) , on déduit :

$$g_k^1 = g_1^k \quad (95)$$

En nous rapportant à l'expression (6), on peut écrire :

$$J_n = h g_k^1 \cos(\vec{n}, \vec{i}) \cos(\vec{n}, \vec{k}) \quad (96)$$

En employant les mêmes notations que précédemment, et en développant, on obtient :

$$J_n = h \left[g_x^x \cos^2 \alpha + g_y^y \cos^2 \beta + g_z^z \cos^2 \gamma + 2 g_y^z \cos \beta \cos \gamma \right. \\ \left. + 2 g_z^x \cos \gamma \cos \alpha + 2 g_x^y \cos \alpha \cos \beta \right] \quad (97)$$

En posant :

$$\sqrt{\frac{h}{J_n}} \cos(\vec{n}, \vec{i}) = R \cos(\vec{n}, \vec{i}) = 1 \quad (98)$$

R sera le rayon vecteur parallèle à la direction (α, β, γ) de l'ellipsoïde " d'orientation inverse " :

$$g_x^x x^2 + g_y^y y^2 + g_z^z z^2 + 2 g_y^z yz + 2 g_z^x zx + 2 g_x^y xy = 1 \quad (99)$$

Nous avons ainsi 6 coefficients g_k^1 qui sont des fonctions des dérivées partielles secondes du potentiel U à l'intérieur du corps et des susceptibilités magnétiques χ_k .

Nous avons fait au début, une hypothèse consistant en l'uniformité de l'aimantation qui nous a conduit à la formule (67). L'expression (91) nous montre qu'en vertu de cette uniformité, les coefficients g_k^1 doivent être aussi uniformes ; nous posons donc que ces coefficients se réduisent à des constantes. On conçoit d'ailleurs mal la définition de l'ellipsoïde (99) si les coefficients g_k^1 étaient eux-mêmes fonction de x, y, z .

Nous pouvons toujours prendre pour cet ellipsoïde un système d'axes tels que les directions principales de cet ellipsoïde coïncident avec ces axes. Nous aurons alors :

$$g_k^1 = 0 \quad \text{pour} \quad i \neq k \quad (100)$$

et l'ellipsoïde d'orientation inverse aura pour équation :

$$|g_x^x| x^2 + |g_y^y| y^2 + |g_z^z| z^2 = 1 \quad (101)$$

Les susceptibilités magnétiques principales et les dérivées secondes partielles du potentiel U , ainsi que les coefficients g_k^k , compte tenu de (100) sont liés par les relations que k_j ai établies :

$$g_k^k = -\frac{1}{\Delta} \chi_k \left[(b_1^1 \chi_1 - 1)(b_j^j \chi_j - 1) - \chi_1 \chi_j (b_j^1)^2 \right] = \text{constante non nulle} \quad (102)$$

pour $i \neq k$

$$g_k^1 = -\frac{1}{\Delta} \chi_i \chi_k \left[\chi_j b_j^1 b_k^j - b_k^1 (b_j^j \chi_j - 1) \right] = 0 \quad (103)$$

Les expressions (102) et (103) ne comportent pas de sommations. Il suffit d'y remplacer i, j, k par x, y, z . Vérifions dans quelles conditions l'équation (103) est compatible avec $g_k^k = \text{constante non nulle}$.

De (103) on tire les deux expressions :

$$b_k^1 (b_j^j \chi_j - 1) = \chi_j b_j^1 b_k^j \quad (104)$$

$$b_j^k (b_i^i \chi_i - 1) = \chi_i b_i^k b_j^i \quad (105)$$

par multiplication, on en tire :

$$(b_j^j \chi_j - 1)(b_i^i \chi_i - 1) = \chi_i \chi_j (b_j^1)^2 \quad (106)$$

En portant cette valeur dans (102), on aurait $g_k^k = 0$. Or, nous voulons considérer les valeurs de $g_k^k \neq 0$.

Pour que (103) puisse être satisfaite, il faut alors que l'on ait

$$b_m^n = 0 \quad \text{pour} \quad m \neq n \quad (107)$$

Dans ces conditions, on a :

$$\Delta = (b_1^1 \mathcal{H}_1 - 1)(b_j^j \mathcal{H}_j - 1) (b_k^k \mathcal{H}_k - 1) \quad (108)$$

On a alors

$$g_k^k = \frac{\mathcal{H}_k}{1 - \mathcal{H}_k b_k} \quad (109)$$

$$b_k^k = \text{constante} \quad (110)$$

Les calculs que j'ai effectués montrent que dans le cas d'un ellipsoïde, les relations (107) et (110) sont satisfaites. En effet, nous avons vu que, dans ce cas :

$$b_k^k = -2 A_k = \text{cte} \quad b_k^j = 0$$

Par suite :

$$g_k^k = \frac{\mathcal{H}_k}{1 + 2A_k \mathcal{H}_k} = \text{constante}$$

Dans le cas de la sphère, nous retrouvons le résultat :

$$g_k^k = \frac{\mathcal{H}_k}{\frac{4}{3} \pi \mathcal{H}_k + 1}$$

Orientation d'un cristal de forme quelconque dans le champ.

Nous supposons le champ et l'aimantation uniforme. Le cristal est alors soumis à un couple qui a pour expression :

$$\vec{C} = (\vec{h} + \vec{h}') \wedge \vec{J}_v \quad (111)$$

si l'on tient compte du champ démagnétisant. Ce couple tend à faire tourner le cristal jusqu'à ce que l'aimantation soit parallèle au champ résultant. Le calcul que j'ai effectué montre que les composantes ont pour expression :

$$C_1 = v \left[(g_k^k - g_j^j) h_k h_j + g_m^m (g_k^k h_k b_j^m - g_j^j h_j b_k^m) \right] \quad (112)$$

En tenant compte de (107), (112) devient :

$$C_1 = v \left[(g_k^k - g_j^j) - g_k^k g_j^j (b_k^k - b_j^j) \right] h_k h_j \quad (113)$$

Il y a un terme correctif qui dépend du corps, et qui disparaît pour la sphère. Ceci peut s'écrire :

$$C_1 = \frac{\chi_k - \chi_j}{(1 - \chi_k b_k^k)(1 - \chi_j b_j^j)} v h_k h_j \quad (114)$$

II.- NATURE ET SITUATION DE L'ELLIPSOÏDE D'ORIENTATION INVERSE DANS LES SEPT SYSTEMES CRISTALLINS.

Un ellipsoïde peut être qualifié par ce que nous appellerons sa nature : il peut être, en effet, à trois axes inégaux, de révolution allongé ou aplati, ou enfin se réduire à une sphère.

Il peut être situé de manière à ce que ses trois axes coïncident avec trois directions rectangulaires données, ou bien qu'un seul de ses axes soit dirigé suivant une droite donnée, les autres ayant une situation quelconque, ou bien enfin que son centre seul soit fixe, ses axes étant dirigés dans des directions quelconques.

En associant à un cristal un ellipsoïde représentatif de certaines propriétés, magnétiques par exemple, nous devons d'abord rechercher sa nature et sa situation, qui dépendent étroitement de la symétrie cristalline.

On sait, en effet, que la symétrie d'un cristal est commune à toutes ses propriétés, et qu'une propriété donnée peut avoir une symétrie supérieure à celle du cristal, mais non une symétrie inférieure. Nous savons également que le réseau cristallin possède au moins la symétrie du cristal et qu'il peut également posséder des éléments de symétrie dont le motif - et par suite le cristal - est dépourvu. Quand nous considérerons une propriété du cristal, nous nous attacherons donc à la symétrie du réseau considéré, c'est-à-dire encore au mode de symétrie holoédrique du cristal. Nous aurons donc sept cas différents pour lesquels nous allons étudier les relations entre la symétrie du réseau et la nature et la situation d'un ellipsoïde représentatif d'une propriété donnée.

Système cubique.

Le réseau cubique a pour symétrie

$3A_4$	$4A_3$	$6A'_2$	
			C
$3M$		$6M'$	

L'ellipsoïde représentatif d'une propriété donnée, que nous appellerons désormais " l'ellipsoïde ", car ce qui est dit pour les propriétés magnétiques, peut s'appliquer aux propriétés électriques, optiques, thermiques, etc - doit avoir, au minimum, par définition, les éléments de cette symétrie. Or, par le fait même qu'il est un ellipsoïde, il ne peut avoir un axe d'ordre 4 sans être de révolution, et un autre axe d'ordre 3 sans être une sphère : dans le cas du système cubique, l'ellipsoïde se réduit à une sphère, et par suite, le cristal est isotrope.

Si le cristal est ferromagnétique, WEISS a montré que la règle est en défaut, car les propriétés magnétiques ne sont pas représentées par une sphère, mais par une surface plus compliquée admettant les éléments de symétrie du cube.

CRISTAUX UNIAXES.

a) Système quadratique.

	A_4	$2A'_2$	$2A''_2$	C
Le réseau a pour symétrie	M	$2M'$	$2M''$	

" L'ellipsoïde " ayant un axe d'ordre 4 et n'ayant pas d'autre axe supérieur à 2 est de révolution autour de l'axe quaternaire.

Deux cas peuvent se présenter : son grand axe est parallèle à la direction de l'axe quaternaire ou bien son petit axe est parallèle à cette direction. Dans le premier cas, l'ellipsoïde est allongé dans le sens de l'axe, et dans l'autre cas, aplati dans le sens de l'axe.

b) Système hexagonal.

	A_6	$3A'_2$	$3A''_2$	C
Le réseau a pour symétrie	M	$3M'$	$3M''$	

" L'ellipsoïde " ayant un axe d'ordre 6 et aucun autre axe d'ordre supérieur à 2 est de révolution autour de l'axe sénaire. Deux cas à distinguer comme précédemment.

c) Système Rhomboédrique.

	A_3	$3A_2$	C
Le réseau a pour symétrie		$3M$	

" L'ellipsoïde " ayant un axe d'ordre 3 et aucun autre axe d'ordre supérieur à 2 est de révolution autour de l'axe ternaire. Deux cas à distinguer comme précédemment.

En résumé, dans la classe des cristaux uniaxes, " l'ellipsoïde " est de révolution autour de l'axe d'ordre supérieur à 2, allongé ou aplati suivant cet axe.

CRISTAUX BIAxes.

a) Système orthorhombique.

Le réseau a pour symétrie

A_2	A'_2	A''_2	
M	M'	M''	C

Il y a trois axes binaires, par suite " l'ellipsoïde " a trois axes inégaux dirigés suivant ces axes binaires. L'ellipsoïde peut occuper six positions différentes par rapport aux axes A_2 , A'_2 , A''_2 .

b) Système monoclinique.

Le réseau a pour symétrie

A_2	C
M	

Le réseau ne possède qu'un seul axe binaire : l'un des axes de " l'ellipsoïde " (à trois axes inégaux) est dirigé suivant cet axe binaire, les autres axes occupent une position quelconque dans le cristal. Nous verrons ultérieurement que cette indétermination est précisément la source de phénomènes intéressants, permettant le calcul d'un angle caractéristique, relatif aux propriétés magnétiques.

c) Système triclinique.

Le réseau a pour symétrie : C

" L'ellipsoïde " est alors situé d'une manière quelconque dans le cristal. Nous verrons que, dans certains cas, cette indétermination peut être également la source de phénomènes intéressants.

Orientation des cristaux uniaxes dans le champ magnétique.

Supposons un cristal uniaxe, libre de se mouvoir dans toutes les directions et placé dans un champ magnétique uniforme. Ce cristal sera soumis à un couple qui tendra à l'orienter de manière à ce que la direction de plus grande susceptibilité magnétique - cette dernière étant prise en valeur algébrique - soit parallèle aux lignes de force du champ magnétique.

L'ellipsoïde d'orientation inverse étant de révolution aura une équation de la forme :

$$\left| g_x^x \right| x^2 + \left| g_y^y \right| (y^2 + z^2) = 1 \quad g_y^y = g_z^z$$

Les deux axes ayant pour expression analytique :

$$A = \left(\left| g_x^x \right| \right)^{-\frac{1}{2}} \quad B = \left(\left| g_y^y \right| \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Posons, pour fixer les idées : $A > B$ alors $\left| g_x^x \right| < \left| g_y^y \right|$ (115)

Deux cas à distinguer, suivant que le cristal est paramagnétique ou diamagnétique.

- a) Le cristal est paramagnétique, (115) entraîne $g_x^x < g_y^y$: à la direction de susceptibilité magnétique maxima correspond le petit axe de l'ellipsoïde d'orientation inverse.
- b) Le cristal est diamagnétique, (115) entraîne $g_x^x > g_y^y$: à la direction de susceptibilité magnétique maxima correspond le grand axe de l'ellipsoïde d'orientation inverse.

Cette distinction établie, prenons un cristal uniaxe et plaçons-le dans le champ magnétique uniforme.

1°) L'axe de révolution de l'ellipsoïde d'orientation inverse est le petit axe.

a) le cristal est paramagnétique.

La direction de susceptibilité magnétique maxima est alors dirigée suivant celle de " l'axe " du cristal. L'axe du cristal se placera parallèlement au champ magnétique.

b) Le cristal est diamagnétique.

La direction de susceptibilité magnétique maxima est alors normale à l'axe du cristal. Le plan équatorial de l'ellipsoïde d'orientation inverse est parallèle aux lignes de force du champ.

2°) L'axe de révolution de l'ellipsoïde d'orientation inverse est le grand axe.

a) Le cristal est paramagnétique.

La direction de susceptibilité magnétique maxima est normale à l'axe du cristal. Le plan équatorial de l'ellipsoïde d'orientation inverse est parallèle aux lignes de force du champ.

b) Le cristal est diamagnétique.

La direction de susceptibilité magnétique maxima est dirigée suivant celle de l'axe du cristal. L'axe du cristal se placera parallèlement au champ magnétique.

Les cas théoriques ci-dessus nous aident à comprendre le phénomène. En réalité, ne cristal est, soit retenu par un fil, soit placé sur un support. Nous verrons, dans le cours de ces recherches que les microcristaux en suspension dans leur solution sursaturée, en se déposant sur une lame de verre prennent, sous l'action du champ magnétique et de la pesanteur, une position bien déterminée sur leur support.

Dans son ouvrage " Symétrie des cristaux et symétrie moléculaire " A. COTTON ⁽⁴⁾ a montré qu'un cristal ne peut complètement s'orienter que par l'action de deux champs de nature distincte : champ magnétique et champ électrique. Les expériences que j'ai réalisées ont permis de ne pas utiliser le champ électrique, dont l'emploi semble, comme nous le verrons, d'une très grande difficulté. On utilise le champ magnétique combiné au champ de la pesanteur. La combinaison de ces deux champs oriente parfaitement les microcristaux sur le support.

L'un des cas de cristaux uniaxes étudié ci-dessus - axe du cristal parallèle au champ - est celui de la sidérose (paramagnétique) ; l'autre, - axe perpendiculaire au champ - est celui du spath (diamagnétique).

En mettant les cristaux en suspension dans un liquide visqueux convenable, A. COTTON a réalisé l'expérience théorique que nous avons mentionnée précédemment. Voici ce qu'il écrit à ce sujet :

" Dans le cas de la sidérose, les axes de tous les fragments cristallins tendent à se placer parallèlement entre eux et parallèlement aux lignes de force. Dans le cas du spath, ces axes sont assujettis à la condition commune d'être normaux aux lignes de force ; ils se disposent tous parallèlement au plan équatorial de l'électroaimant, mais prennent dans ce plan une orientation arbitraire ".

Orientation des cristaux orthorhombiques dans le champ magnétique.

Un cristal orthorhombique placé dans le champ magnétique s'orientera de manière à ce que son axe de plus grande susceptibilité magnétique soit dirigé suivant les lignes de force du champ.

Pour un cristal paramagnétique, le petit axe de l'ellipsoïde d'orientation inverse sera dirigé suivant le champ, mais il est impossible de dire, a priori, la position du grand axe et de l'axe moyen de l'ellipsoïde. Pour un cristal diamagnétique, le grand axe de l'ellipsoïde d'orientation inverse sera dirigé suivant le champ, mais on ne connaît pas la position du petit axe et de l'axe moyen.

La symétrie extérieure du cristal ne peut permettre que de faire des hypothèses quant à la position des deux axes à déterminer. Une expérience complémentaire permettra de lever le doute.

Orientation des cristaux monocliniques et tricliniques.

a) Cas des cristaux monocliniques.

Si la direction de susceptibilité magnétique maxima est dirigée suivant l'axe binaire du cristal, les cristaux se placeront de manière à ce que cet axe binaire soit parallèle au champ.

Si la direction de susceptibilité magnétique maxima n'est pas située suivant l'axe binaire, elle est évidemment située dans un plan perpendiculaire à l'axe binaire et fait un certain angle ψ avec l'axe Oc du cristal. Si le cristal a un centre de symétrie, à une face donnée, S correspond une face symétrique S' . Si S repose sur le support, l'expérience de cristallisation sur lame de verre montre que S' y repose également. On observe ainsi deux directions différentes de cristaux sur le support : j'appelle ce phénomène " la double orientation ". Il en sera question dans un chapitre spécial. Nous verrons que connaissant l'angle 2θ formé par deux arrêtes homologues, prise chacune dans l'une des orientations, on peut en déduire l'angle caractéristique ψ . Si le cristal n'a pas de centre de symétrie, - cas d'un cristal hémédre énantiomorphe comme l'acide tartrique droit - on observe une seule des orientations, dans un sens, que l'on peut également caractériser par un angle.

b) Cas des cristaux tricliniques.

On peut également observer la " double orientation " comme pour les monocliniques, cela dépendant de la direction de susceptibilité magnétique maxima qu'il est impossible de déterminer a priori.

Nous verrons que si l'on connaît deux de ces doubles orientations, on peut en déduire la direction de l'axe de susceptibilité magnétique maxima dans le cristal, comme c'est le cas, par exemple, pour SO_4Cu , $5 \text{H}_2\text{O}$.

Microcristaux orientés sur une lame de verre.

Pour nous, des microcristaux seront dits orientés sur leur support - une lame de verre par exemple - lorsqu'ils présenteront à l'observateur tous une même face (pqr) et que leurs arrêtes homologues seront parallèles.

Très souvent, les microcristaux se présenteront à nous, lorsqu'ils seront orientés par le champ magnétique et la pesanteur, comme une sorte de mosaïque plane, dont chaque dessin élémentaire est formé par un microcristal. On obtient ainsi des préparations types dont nous présenterons plusieurs exemples qui peuvent permettre au chimiste l'identification des corps. Nous verrons que nous avons ainsi obtenu des résultats intéressants pour la reconnaissance de traces de certaines terres rares.

III.- METHODE PERMETTANT L'OBTENTION DES MICROCRISTAUX ORIENTES PAR LE CHAMP MAGNETIQUE.

Recherches antérieures.

Lorsque l'on voulait connaître l'orientation d'un cristal par rapport aux lignes de force du champ magnétique, on prenait un cristal de dimensions convenables, de forme géométrique bien déterminée et on le suspendait dans un champ magnétique uniforme pour rechercher les directions de perméabilité magnétique principales.

Pour les cristaux uniaxes et orthorhombiques, la symétrie extérieure du cristal fournit des renseignements quant à la situation de ces directions de " perméabilité magnétique" principales. Pour les cristaux monocliniques, l'axe binaire peut fournir une indication pour l'une de ces directions. Pour les cristaux tricliniques, il faut tâtonner avant de connaître une direction.

Une fois ces directions connues, il est possible de mesurer les susceptibilités magnétiques principales par une méthode d'oscillation : K.S. KRISHNAN, B.C. GUHA, S. BANERJEE, N.C. CHAKRAVORTY, ASUTOSH MOOKHERJI, A. BOSE, aux Indes Anglaises ont étudié ces questions par des méthodes d'oscillations, et mesuré des angles au moyen de viseurs. Dans leurs mesures, qui nous ont fourni des constantes très utiles, ils ont toutefois négligé pour les corps fortement paramagnétiques les corrections dues au champ démagnétisant.

Soient $\chi_1(M)$ et $\chi_2(M)$ les valeurs maxima et minima de la susceptibilité magnétique massique par molécule gramme dans le plan d'oscillation. ($\chi_{(M)} = \chi^M$ en désignant par M la masse moléculaire du cristal). Le cristal, suspendu au bout du fil de torsion C a une masse m et un moment d'inertie I ; soumis au champ h, sa période d'oscillation est T telle que :

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{C + \frac{mh^2}{M} (\chi_1(M) - \chi_2(M))}}$$

Quand on supprime le champ magnétique, la période est T' :

$$T' = 2\pi \sqrt{\frac{I}{C}}$$

En combinant ces deux équations, on obtient la formule utilisée par KRISHNAN (5) et ses collaborateurs :

$$\chi_{1(M)} - \chi_{2(M)} = \frac{T'^2 - T^2}{T^2} \frac{C}{h^2} \frac{M}{m}$$

Cette formule est valable pour les petites oscillations et ne tient pas compte des corrections dues au champ h' . KRISHNAN utilisait un fil de quartz dont la torsion C était connue avec précision.

En France, PACAULT et ses collaborateurs font des mesures de susceptibilités magnétiques, avec un appareillage beaucoup plus perfectionné, sur des cristaux.

Les microcristaux, mis en suspension dans un liquide de densité et de viscosité donnée, constituent les " liqueurs mixtes " dont le comportement dans le champ magnétique a été étudié par quelques chercheurs, tels que A. COTTON (6), MOUTON (6), MESLIN (7), M.J. CHAUDIER (8), DRAPIER (6), PROCOPIU (9). On obtient ainsi des renseignements sur la biréfringence magnétique et le dichroïsme magnétique de ces microcristaux, mais aucun renseignement sur la situation des axes de susceptibilité magnétique principaux. Ces chercheurs ont également étudié le comportement de ces " liqueurs mixtes " dans le champ électrique.

L'obtention des cristaux d'une taille notable demande beaucoup de temps et l'on se heurte souvent à de grosses difficultés qui nécessitent un appareillage spécial pour la " culture des cristaux ". D'autres chercheurs ont alors essayé de voir si les microcristaux ne pourraient pas fournir des renseignements concernant ces directions principales de susceptibilité magnétique qui sont inaccessibles par les " liqueurs mixtes ".

Ce sont surtout les paramagnétiques qui ont attiré les chercheurs, comme G. DUPOUY (10) qui relate des orientations globales de cristaux de certains sulfates doubles de métaux paramagnétiques obtenus par évaporation lente dans un champ de 30.000 gauss.

FARADAY (11), cité par TYNDALL (12), MAYER (13), T.C. PORTER (14), avaient pensé que des actions orientantes devaient se manifester sur une solution du même corps où se forment des cristaux et qu'il pouvait en résulter pour ceux-ci une modification de structure cristalline. Mais les résultats qui ont été obtenus n'ont guère permis de donner une réponse définitive au problème.

G. ROASIO⁽¹⁵⁾, en Italie, fit des recherches dans la même voie sur des corps paramagnétiques et relate quelques orientations obtenues.

Melle G. MAYR⁽¹⁶⁾, à Milan, au Laboratoire du Professeur POLVANI a constaté, en même temps que moi-même, que par évaporation lente dans l'entrefer d'un électro-aimant, d'une solution, l'on remarquait, - parfois - une préparation globalement orientée.

Partant de ces quelques remarques sur toutes ces recherches antérieures, je me suis proposé d'examiner s'il n'était pas possible d'obtenir des préparations de corps paramagnétiques et surtout diamagnétiques, complètement orientées sous l'effet d'un champ magnétique, préparations qui pourraient servir à l'identification rapide des corps et fournir, surtout dans le cas des cristaux monocliniques et tricliniques, des indications numériques relatives aux directions principales de susceptibilité magnétique.

A ma connaissance, les recherches sur les corps diamagnétiques n'avaient pas été tentées, ou, si elles l'ont été, les résultats obtenus n'avaient pas donné satisfaction.

Causes de l'insuccès de mes premières expériences.

J'insisterai ici sur un point qui semble avoir été la cause de l'échec des nombreuses tentatives antérieures : la concentration de la solution du corps expérimenté.

J'ai fait mes premières expériences au moyen de solutions aqueuses concentrées - mais non sursaturées - de sels paramagnétiques ou diamagnétiques. Le champ magnétique, obtenu au moyen du Grand Electro-Aimant de Bellevue était de 60.000 gauss. Une goutte de la solution concentrée était placée sur une lame de verre horizontale située dans l'entrefer de l'électro-aimant et abandonnée à la cristallisation. Cette cristallisation se faisait lentement et l'on portait ensuite la lame sur la platine tournante d'un microscope polarisant : pour les corps diamagnétiques, on n'observait absolument aucune orientation, et pour les paramagnétiques, les cristaux présentaient, en général, une certaine orientation, comme cela avait été noté par G. DUPOUY⁽¹⁰⁾.

En résumé, la cristallisation lente d'une solution concentrée - mais non sursaturée - d'un sel diamagnétique ne donnait aucun résultat d'orientation cristalline, même dans un champ magnétique de 60.000 gauss.

J'ai alors opéré avec des solutions légèrement sursaturées et j'ai obtenu des résultats avec les corps diamagnétiques, dans un champ beaucoup plus faible, puisque les expériences qui suivent n'ont été faites que dans un champ magnétique de 15.000 gauss, fourni par un petit électro-aimant des Etablissements JOUAN.

Préparation de la solution sursaturée.

Pour obtenir des préparations convenables, on opère de la manière suivante :

On prépare à froid une solution saturée puis l'on y ajoute un léger excès du corps à étudier, que l'on dissout à chaud. On refroidit ensuite la solution à la température ambiante. La concentration doit être telle, que par frottement d'un agitateur en verre sur les parois du tube qui contient la solution, on obtienne un précipité microcristallin. Il faut utiliser la solution juste au début de ce précipité microcristallin, alors que l'on ne décèle encore qu'un léger trouble.

Orientation des précipités dans le champ.

J'ai mis au point une autre méthode pour obtenir des microcristaux orientés dans le champ et qui consiste à mélanger sur la lame de verre placée dans le champ deux gouttes de solutions diluées qui précipitent : dans le cas où le précipité formé est " microcristallin " on observe l'orientation des microcristaux : c'est par exemple le cas pour les solutions d'acide oxalique et de chlorure de calcium, baryum ou strontium comme nous le verrons ultérieurement.

Si le précipité est " amorphe ", on n'observe évidemment pas d'orientation.

On a intérêt à opérer sur des solutions très diluées, avec un fort grossissement du microscope, - dans le but d'éviter des cristaux parasites. Les solutions concentrées fournissent des précipités trop volumineux, les microcristaux étant trop nombreux et se chevauchant de telle manière que l'observation est rendue impossible.

Dispositif expérimental pour la cristallisation.

Le dispositif expérimental que j'ai employé pour l'obtention des microcristaux orientés est très simple et peut être monté rapidement dans tout laboratoire possédant un électro-aimant donnant un champ de 15.000 gauss au minimum.

Entre les pièces polaires, taillées en forme de coin et ne présentant en regard qu'une surface plane suffisante pour que le champ soit uniforme dans le volume occupé par la préparation, on place une lame de verre horizontale tenue par un support permettant de la placer à hauteur convenable dans la partie de l'entrefer où le champ est uniforme.

La lame de verre doit être taillée soigneusement, de manière à ce que les deux faces latérales en regard des pièces polaires, leur soient parallèles, ceci dans le but de repérer sur la lame la direction du champ, au moyen d'une direction qui lui est perpendiculaire.

On prépare également un agitateur en verre bien propre et des couvre-objets de même largeur que celle de la lame.

Dispositif expérimental de prises de vues.

La préparation, dont nous décrirons plus loin l'obtention, est placée ensuite sur la platine tournante d'un microscope polarisant - platine comportant des graduations avec vernier -. Le microscope polarisant favorise beaucoup la recherche des " doubles orientations " déjà mentionnées.

J'ai utilisé un microscope de recherches "Spencer" type binoculaire 5 LXX que j'ai rendu polarisant au moyen d'un dispositif approprié.

Un premier examen de la préparation est fait avec l'oculaire afin d'en repérer les parties intéressantes.

Ensuite, on enlève l'oculaire et l'on met à la place un châssis photographique permettant, grâce à une glissière, la prise de trois clichés sans recharger. Le châssis utilise les films classiques de 35 mm coupés à la longueur convenable. Ce châssis a été construit au Laboratoire de l'Electro-aimant. Un verre dépoli peut prendre la place du châssis sur son support pour la mise au point. Des repères sur la glissière permettent de cadrer exactement les trois vues. Une minuterie actionne - pendant le temps de pose choisi - la lumière du projecteur éclairant la préparation.

Toutes les photographies prises au cours de ces recherches ont été faites au moyen de ce dispositif.

Marche d'une expérience.

On place la lame de verre comme il a été indiqué précédemment entre les pièces polaires de l'électro-aimant et l'on établit le champ. On prélève alors une goutte de la solution - préparée comme il a été indiqué - que l'on dépose sur la lame.

On déposera sur la même lame une seconde goutte à une certaine distance de la première, que l'on recouvrira d'un couvre-objets.

On dépose deux gouttes, l'une sans couvre-objet et l'autre avec couvre-objet, pour examiner l'influence de ce dernier sur la préparation.

La cristallisation, dans ces conditions, est presque immédiate et peut osciller, en moyenne, entre 10 secondes et une minute, suivant le corps expérimenté.

Il convient d'insister particulièrement sur le temps de cristallisation qui est souvent très rapide ; c'est lui, en effet, qui nous permet d'obtenir des cristaux de forme géométrique bien déterminée qui vont nous permettre d'effectuer des mesures d'angles pour la recherche des directions principales de susceptibilité magnétique. En effet, au cours de ses recherches sur les faciès cristallines, M.P. GAUBERT⁽¹⁷⁾ insiste sur la nécessité qu'il y a d'opérer sur les solutions de corps purs et de faire des cristallisations rapides pour obtenir des faciès cristallins simples.

Nous verrons ultérieurement que, si le corps contient des impuretés, il est possible, dans certains cas, non seulement de les déceler, mais encore de les doser par notre méthode. Nous devons donc d'abord utiliser des corps purs pour nos mesures.

Le procédé peut donc se résumer en quelques mots : solution légèrement saturée du corps pur, champ magnétique de 15.000 gauss dans la plupart des cas, cristallisation rapide.

Une fois la substance cristallisée, on porte la lame de verre avec précaution sur la platine tournante du microscope polarisant. On observe alors, pour les uniaxes et les orthorhombiques, une orientation générale, se traduisant par une extinction globale des cristaux pour deux positions rectangulaires de la platine tournante, le polarisateur et l'analyseur étant croisés. On règle l'appareil de manière à ce que, pour un uniaxe dont l'axe est la direction de susceptibilité magnétique maxima, le zéro de la graduation coïncide avec l'extinction. On constate que l'axe est alors bien normal au bord de la lame.

Nous reviendrons ultérieurement sur l'aspect d'une préparation de cristaux monocliniques ou tricliniques.

Parfois on observe, au milieu de la préparation bien orientée, des cristaux non orientés : ils sont dus, pour la plupart, à ce que la préparation continue à cristalliser en surface, en dehors du champ, donnant naissance à des microcristaux parasites qui se fixent sur la lame de verre avec une orientation quelconque. De même, la solution en s'évaporant, produit des " retraits " de liquide sur la lame qui déplacent les cristaux par action de la tension superficielle.

L'emploi d'un couvre-objet diminue considérablement les effets de ces cristallisations parasites. Nous avons presque toujours employé un couvre-objet au cours des expériences. Je signale que les cristaux obtenus dans le champ magnétique ne sont pas maclés.

On choisit alors une plage convenable que l'on photographie au moyen du dispositif décrit précédemment. Les clichés sont ensuite tirés sur papier au bromure pour permettre un examen complet de la préparation et un contrôle des angles mesurés au moyen de la platine tournante. On photographie également sur le cliché, ou plus souvent l'un des trois clichés, le bord de la lame de verre dont la direction normale donne celle du champ. On reproduit la direction du champ sur la photographie.

IV. QUELQUES CONSIDERATIONS SUR L'ORIENTATION DES MICROCRISTAUX DANS LE CHAMP MAGNETIQUE.

Lorsque nous déposons une goutte de solution sursaturée qui commence à devenir légèrement trouble sur une lame de verre plane horizontale, située dans un champ magnétique horizontal, ou lorsque nous formons dans le champ un précipité microcristallin par mélange de deux solutions, le phénomène revient, dans les deux cas, à introduire dans le champ une multitude de microcristaux en suspension dans leur solution, ces derniers se déposant sur la lame.

Si nous comparons ce phénomène à celui qui consiste à orienter un cristal dans le champ magnétique en le suspendant par un fil, nous notons des différences : le cristal, au sein de sa solution, n'est soumis à aucune liaison, ce qui n'est pas le cas s'il est retenu par un fil. Par contre, au moment où il vient en contact avec le support, il est soumis à des forces d'adhésion cristal - support. Nous pouvons nous demander quel est le comportement d'un microcristal sous l'action du champ.

On sait qu'un cristal suspendu par un fil dans un champ magnétique horizontal s'oriente de manière à ce que sa direction de susceptibilité maxima - on dit encore de perméabilité maxima - contenue dans la section horizontale du cristal soit parallèle au champ. Pour obtenir cette direction de perméabilité maxima dans le plan horizontal, on coupe l'ellipsoïde d'orientation inverse du cristal par ce plan : la section est une ellipse dont un axe est la direction cherchée (petit axe pour un cristal paramagnétique et grand axe pour un cristal diamagnétique).

Dans le cas d'un microcristal en suspension dans sa solution, les phénomènes sont un peu différents : le cristal, libre de se mouvoir, tend à se placer de manière à ce que sa direction de perméabilité maxima soit parallèle au champ, comme l'a montré A. COTTON⁽⁴⁾. En même temps, la pesanteur le fait descendre jusqu'à ce qu'il atteigne le support : on constate qu'il se place sur ce dernier de manière à ce que l'une de ses faces (pqr) s'y applique. La face qui s'applique sur le support est généralement la plus développée. Si (pqr) est la face appliquée sur le support, on constate à l'examen microscopique que tous les cristaux présentent leur face (pqr) appliquée sur la lame - ou la face ($\bar{p}\bar{q}\bar{r}$) si elle existe (cas des cristaux holédres) - ces faces (pqr ou ($\bar{p}\bar{q}\bar{r}$) étant orientées par rapport à la direction du champ. Le support joue le rôle d'une surface plane sur laquelle - en général - la face la plus développée du microcristal vient s'appliquer sous l'influence de la pesanteur. Au bout d'un temps variable suivant la nature du microcristal, les forces d'adhésion

cristal-support fixent le microcristal sur le support : cette force d'adhésion peut atteindre des valeurs élevées le cristal étant collé parfois fortement sur la lame.

Quelquefois, le cristal ne se place pas de manière à ce que sa face la plus développée s'applique sur le support mais de manière à ce que la direction de perméabilité maxima du cristal soit parallèle au support (cas du sulfate de potassium, du β -naphtol, etc).

Le problème qui se pose est de savoir si la direction H du champ magnétique correspond avec l'un des axes de l'ellipse de la face (pqr) appliquée sur le support. Nous verrons dans les chapitres suivants que nous pouvons répondre par l'affirmative. Nous avons rencontré une exception pour $\text{SO}_4\text{Cu.5 H}_2\text{O}$, que nous traiterons ultérieurement.

Voici comment je propose de décomposer le phénomène dans le cas général :

1ère phase :

Le champ magnétique oriente le microcristal de manière à ce que son axe de perméabilité magnétique maxima Δ soit parallèle au champ (A. COTTON ⁽⁴⁾). Le couple d'orientation s'annule, cet axe Δ devient parallèle au support, le microcristal se comporte comme un solide assujéti à tourner autour d'un axe Δ , parallèle au plan du support ; il descend en direction du support sous l'influence de la pesanteur.

2ème phase :

Au moment où le microcristal atteint le support, deux cas sont à envisager :

- a) - Le cristal adhère de suite au support sous l'influence des forces d'adhésion, Δ restant parallèle au champ : cas du sulfate de potassium et du β -naphtol.
- b) - Le cristal n'adhère pas immédiatement au support : sous l'influence de la pesanteur, il tombe sur la lame suivant la face (pqr) la plus développée (position d'équilibre stable), puis il pivote autour de la normale n' de (pqr) jusqu'à ce que l'axe de l'ellipse d'orientation inverse de (pqr) suivant lequel est dirigée la direction de perméabilité maxima se place parallèlement au champ : c'est le cas le plus général. Nous avons pu observer ce dernier pivotement autour de n' sur des cristaux d'azobenzène en solution alcoolique.

V.- QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LES CRISTAUX UNI-
-AXES ET LES CRISTAUX DU SYSTEME ORTHORHOMBIQUES.

Remarques générales.

Je vais présenter quelques résultats que j'ai obtenus avec les cristaux uniaxes ou du type orthorhombique. Nous remarquerons que, sur toutes ces préparations, les cristaux ont des formes géométriques simples. La direction du champ magnétique est, soit perpendiculaire, soit parallèle à la plus grande longueur du cristal, pour les cristaux présentant une forme allongée. Pour ceux présentant une forme géométrique simple, la direction du champ occupe une position géométrique remarquable par rapport au cristal. Les paramètres des cristaux sont empruntés à Groth (18).

Sulfate de nickel heptahydraté , $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Les cristaux sont paramagnétiques et appartiennent au système orthorhombique. Les paramètres du cristal sont donnés par :

$$a : b : c = 0,9815 : 1 : 0,5656$$

Classe : hémiedrie énantiomorphe (holoaxe). Les cristaux ne possèdent que les axes de symétrie directe A_2 , A'_2 , A''_2 .

Le dièdre aigu du prisme a pour valeur $\alpha = 88^\circ 55' 50''$. On le calcule par l'expression :

$$\text{tg } \frac{\alpha}{2} = \frac{a}{b} = 0,9815$$

Le dièdre obtus, qui est le supplément, vaut $91^\circ 04' 10''$. Le prisme est donc très voisin d'un prisme à base carrée. Il est difficile, à première vue, de distinguer l'axe "a" de l'axe "b".

Par cristallisation dans le champ magnétique (25, 24) on obtient des cristaux allongés (fig.1) suivant une direction normale au champ.

• Les (fig) renvoient aux planches hors-texte qui se trouvent à la fin de l'ouvrage.

Sur la photographie, il y a deux directions d'arêtes visibles: l'une - la plus longue - à 90° du champ, l'autre à 30° . Si nous plaçons l'axe "a", ou l'axe "b" dans le plan de la feuille, nous obtenons un contour apparent du cristal qui a le même aspect. Considérons en effet le plan (111) qui limite le cristal. En prenant OX suivant "a", OY suivant "b", OZ suivant "c", ces trois axes étant les axes binaires rectangulaires - ce plan (111) est parallèle au plan passant par l'origine :

$$\frac{X}{a} + \frac{Y}{b} + \frac{Z}{c} = 0 \quad (116)$$

Supposons l'axe "a" dans le plan de la feuille. L'intersection de (116) par le plan $Y = 0$ est :

$$\frac{X}{a} + \frac{Z}{c} = 0 \quad (117)$$

Désignons par φ l'angle formé par les intersections (110), plan $Y = 0$, (111) plan $Y = 0$

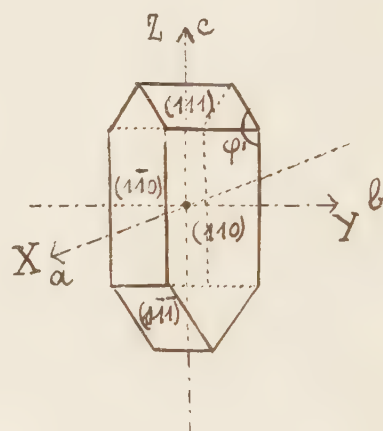
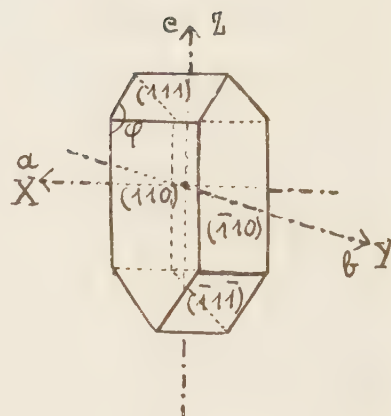
On a alors :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{dX}{dZ} = - \frac{a}{c} = - \frac{0,9815}{0,5656} \quad \varphi = 119^\circ 57'$$

C'est cet angle φ que nous mesurons sur la photographie ($90^\circ + 30^\circ = 120^\circ$). Prenons maintenant l'axe "b" dans le plan de la feuille.

L'intersection de (116) par le plan $X = 0$ est :

$$\frac{Y}{b} + \frac{Z}{c} = 0 \quad (118)$$



Désignons par φ' l'angle formé par les intersections (110), plan X = 0; (111), plan X = 0.
On a alors :

$$\operatorname{tg} \varphi' = \frac{dY}{dZ} = - \frac{b}{c} = - \frac{1}{0,5656} \quad \varphi' = 119^{\circ}30'$$

Les deux angles φ et φ' sont très voisins. Est-ce l'axe "a" ou l'axe "b" qui est dans le plan de la feuille ? Il y a un fait : le faciès apparent du cristal correspond à celui observé sur la photographie. On peut donc affirmer que la direction de susceptibilité maxima est dirigée suivant "a" ou "b," et est normale à "c". Le fait que le prisme est presque un prisme à base carrée ne nous permet pas de lever l'indétermination.

KRISHNAN (20) a mesuré les susceptibilités massiques moléculaires de ce cristal. Il trouve, en unités 10^{-6} u.e.m.

$$\chi_{a(M)} - \chi_{b(M)} = 169$$

$$\chi_{a(M)} - \chi_{c(M)} = 49$$

Par suite $\chi_{c(M)} - \chi_{b(M)} = 120$ et $\chi_a > \chi_c > \chi_b$

C'est donc l'axe "a" qui est dirigé suivant le champ, et le cristal repose sur la face (010). Cette face existe, bien que peu apparente.

MESLIN (19) donne pour valeur du coefficient d'aimantation moyen $+18,7$. En prenant pour masse moléculaire de $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 280,868$, les coefficients d'aimantation ont pour valeur :

$$\chi_a = +19 \cdot 10^{-6} \quad \chi_b = +18,3 \cdot 10^{-6} \quad \chi_c = +18,8 \cdot 10^{-6}$$

Le petit axe de l'ellipsoïde des susceptibilités magnétiques est donc dirigé suivant "a", l'axe moyen suivant "c", le grand axe suivant "b". La direction de susceptibilité maxima est ici parallèle au plan de la lame.

Sulfate de magnésium $\text{SO}_4\text{Mg}, 7 \text{H}_2\text{O}$.

Ce cristal est diamagnétique et isomorphe du précédent. Ses paramètres sont donnés par :

$$a : b : c = 0,9901 : 1 : 0,5709$$

Le dièdre aigu a pour valeur $\alpha = 89^\circ 25' 50''$. La base est donc presque un carré.

La direction du champ est normale à l'axe "c". Le contour apparent du cristal présente également des angles voisins de 120° (fig.2). Le calcul donne $\varphi = 119^\circ 58'$, $\varphi' = 119^\circ 43'$.

Les cristaux sont orientés dans le champ de manière que la direction de l'axe "a" ou de l'axe "b" soit dans le plan de la feuille.

La distinction est encore plus difficile que pour le cristal précédent, étant donnée la base presque carrée du prisme. La position de la face (111) pourrait permettre de lever l'indétermination : cette face se trouve orientée vers la gauche de l'axe "c", si "a" est parallèle au champ, et vers la droite, si "b" est parallèle au champ. Malheureusement cette face n'est pas visible.

D'après MESLIN (19) le coefficient d'aimantation moyen vaut : $\chi_m = -0,616 \cdot 10^{-6}$

Le grand axe (cristal diamagnétique) de l'ellipsoïde inverse des susceptibilités est dirigé suivant "a" ou suivant "b".

Sulfate de zinc heptahydraté $\text{SO}_4\text{Zn}, 7 \text{H}_2\text{O}$.

Ce cristal est diamagnétique et isomorphe des deux précédents. Ses paramètres sont donnés par :

$$a : b : c = 0,9804 : 1 : 0,5631$$

Le dièdre aigu a pour valeur $\alpha = 88^\circ 51' 56''$. Donc base presque carrée. La direction du champ est normale à l'axe "c", comme pour les autres cristaux précédents. Toutefois, les cristaux sont très allongés suivant l'axe "c". Le contour apparent présente également des angles voisins de 120° (fig.3) (23) (24).

$$\text{Le calcul donne } \varphi = 119^\circ 52' , \varphi' = 119^\circ 23'$$

L'axe "a" ou l'axe "b" est dans le plan de la feuille
D'après MESLIN (19), $\chi_m = -0,530 \cdot 10^6$.

Même indétermination et même conclusion que pour le cristal précédent.

Phosphate monopotassique.

Ces cristaux sont uniaxes et appartiennent au système quadratique. Les fig.4 et 5 montrent que ces cristaux reposent sur la face m et que leur axe est parallèle au champ.

Ellipsoïde inverse des susceptibilités : de révolution autour de A_4 . Cristal diamagnétique, donc grand axe dirigé suivant A_4 .

Sur la fig.4, les cristaux sont à l'extinction. La fig.5 montre un groupe de cristaux plus important.

Phosphate monoammonique.

Corps isomorphe du précédent. Son comportement dans le champ est identique à celui du phosphate monopotassique.

Nitrate d'argent.

Le nitrate d'argent cristallise dans le système orthorhombique. Il présente l'hémiédrie énantiomorphe. Les paramètres sont donnés par :

$$a : b : c = 0,9430 : 1 : 1,3697$$

La base (001) est un losange dont l'angle aigu a pour valeur $\alpha = 86^\circ 38' 20''$ d'après la formule :

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \frac{a}{b} = 0,9430$$

Les fig.6 et 7 montrent ce que l'on obtient par orientation dans le champ : des losanges dont l'une des diagonales est parallèle au champ. Ces losanges sont les faces (001) et la direction du champ se trouve dans l'angle aigu donc dirigée suivant l'axe "b".

Les principales faces du cristal sont : les faces o (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), (1 $\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}1$). Les faces ω (1 $\bar{1}1$), ($\bar{1}\bar{1}1$), (11 $\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) les faces n (210), ($\bar{2}\bar{1}0$), les faces r (101), ($\bar{1}01$) et les bases c (001) a (100), b (010), ces deux dernières moins apparentes.

La fig.7 montre que l'on obtient également des cristaux présentant un faciès allongé normalement à la direction du champ. Nous pouvons émettre l'hypothèse que ces cristaux allongés sont formés par les faces (001), reposant par la tranche sur la lame, la direction du champ étant, cette fois, suivant l'axe "c". Les cristaux allongés ne sont pas assez développés, et leurs faces ne sont pas assez apparentes pour vérifier cette hypothèse.

Notons que les préparations de ces microcristaux sont très difficiles à orienter dans un champ de 15.000 gauss l'anisotropie étant très faible.

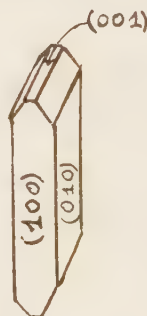
Sulfate de potassium SO_4K_2 .

Les cristaux sont orthorhombiques (type bipyramidal). Les paramètres sont donnés par :

$$a : b : c = 0,5727 : 1 : 0,7418$$

La face b (010) est bien développée, les faces a (100) et c (001) un peu moins. Le cristal est allongé suivant l'axe "c". Il se présente sous forme de tablettes formées par la face b (010). Le dièdre aigu du prisme vaut $\alpha = 59^\circ 36'$.

La fig.8 montre que les cristaux se présentent sous la forme de bâtonnets perpendiculaires à la direction du champ. Ces bâtonnets ne sont pas autre chose que les faces (010) vues par la tranche, c'est-à-dire les faces (001). Le cristal est ainsi en équilibre suivant cette face (001). On voit d'ailleurs, sur la photographie, quelques cristaux qui se sont rabattus autour de leur charnière (001) sur le plan de la lame, présentant ainsi leur face (010). La direction de susceptibilité magnétique maxima est donc dirigée suivant l'axe "b".



On rencontrera ainsi assez souvent des préparations ayant l'aspect de la fig.8, où les cristaux se maintiennent en équilibre sur une face peu développée, de manière à ce que la direction de susceptibilité magnétique maxima puisse rester parallèle à la lame support.

Dans ce cas, il est préférable de supprimer le couvre-objet qui ne peut que troubler le phénomène.

Le cristal étant diamagnétique, le grand axe de l'ellipsoïde inverse des susceptibilités magnétiques est donc dirigé suivant l'axe "b".

MESLIN (19) donne $\chi_m = -0,420$.

Sel de Seignette.

Le sel de Seignette (tartrate double de potassium et de sodium) - fig.9 et 10 - appartient au système ortho-rhombique, (hémiedrie énantiomorphe). Les cristaux ont pour formule :



Les paramètres sont donnés par :

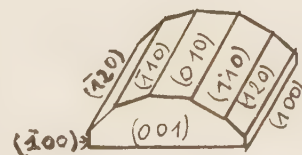
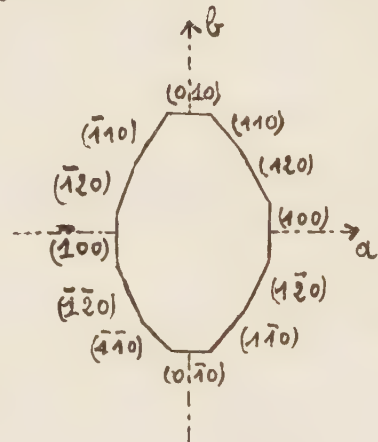
$$a : b : c = 0,8317 : 1 : 0,4296$$

Les faces les plus apparentes sont : a(100), b(010), m(110), n(120), c(001), l(210), q(011), k(021).

Les microcristaux de sel de Seignette sont remarquablement bien orientés par le champ magnétique : les fig. 9 et 10 illustrent le phénomène.

Contour apparent du cristal.

La fig.9 illustre remarquablement le comportement du cristal dans le champ. L'axe "c" est normal au champ, comme le montrent les cristaux allongés. L'axe "b" se place suivant le champ : ici, deux alternatives se présentent ; le cristal se place sur la lame de manière à ce que la face c (001) soit normale à son plan : ce sont les cristaux allongés que l'on voit ; si l'on examine le cristal, on n'observe, en réalité, qu'un demi-cristal, formé par les faces (100), (010), (110), (120), ($\bar{1}00$), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}20$), bordées par deux demi-faces (001) ($00\bar{1}$). Le cristal repose sur une face fictive parallèle au plan (100). Dans la seconde position, qui est moins fréquente que la précédente, le cristal tourne autour de l'axe "b" jusqu'à ce que la face c(001) soit parallèle à la lame. Le contour apparent est alors limité par a, b, m, n, et leurs homologues. On mesure les angles :



$$110 : 010 = 50^{\circ}15' \quad 210 : 010 = 67^{\circ}25'$$

que l'on calcule par les formules :

$$\text{tg } (110):(010) = \frac{b}{a} = \frac{1}{0,8317}; \quad \text{tg } (210):(010) = \frac{2b}{a} = \frac{2}{0,8317}$$

La direction de susceptibilité maxima est donc dirigée suivant l'axe b du cristal.

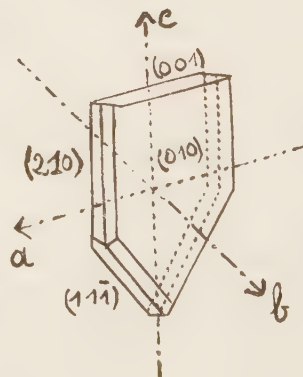
On sait que, dans l'industrie, le sel de Seignette de même que le phosphate monoammonique, remplace le quartz en piézoélectricité. La culture d'un cristal se fait à partir d'un germe d'orientation bien définie, comme le montre la figure ci-jointe (2ème fig.) .

PALMANS⁽²¹⁾ indique comment actuellement on obtient ces germes : " une solution de sel de Seignette dans l'eau (concentration d'environ 30°B) obtenue par l'échauffement est refroidie lentement dans un récipient de grandes dimensions. Après une heure ou deux, il se forme à la surface du liquide de tous petits cristaux qui descendent au fond du récipient et s'y développent. Après une dizaine d'heures le fond du récipient est recouvert de cristaux de sel de Seignette de la dimension d'un ongle et de formes différentes ; la forme dépend en effet de la façon dont a pu se développer le cristal, c'est-à-dire de la façon dont il est arrivé au fond du récipient. Parmi tous ces cristaux, on choisira ceux qui ont la forme indiquée sur la figure ".

Or, il se trouve que, précisément, les cristaux allongés obtenus dans le champ sont identiques à la portion du cristal utilisé pour la taille. On dispose donc là d'un moyen d'obtention rapide de ces germes, qu'il suffit de cultiver ensuite.

Acide picrique.

L'acide picrique cristallise dans le système orthorhombique (hémipyramide). Les cristaux ont la symétrie A_2 , $M'M''$. L'axe binaire est ici l'axe c ; les deux plans de symétrie passent par c et sont parallèles aux faces (010) et (100) , cette dernière n'apparaissant pas sur le cristal. Les deux extrémités de l'axe binaire n'ont pas les mêmes propriétés. La symétrie du cristal est compatible avec la pyroélectricité.



Les paramètres du cristal sont donnés par :

$$a : b : c = 0,9690 : 1 : 1,0144$$

Dans le champ magnétique, les cristaux s'orientent avec une grande facilité. Le faciès apparent est formé d'un rectangle surmonté d'un triangle, dont l'angle à la "pointe" est d'environ 87° . fig.11. C'est la face $b(010)$ du cristal qui présente ce faciès. Le rectangle est limité, du côté opposé à la pointe, par la face $c(001)$, sur les deux autres côtés par la face (210) - et ses homologues. Les côtés du triangle sont formés par les faces (111) et ses homologues. L'angle de la "pointe" ρ est tel que :

$$\operatorname{tg} \frac{\rho}{2} = \frac{a}{c} = \frac{0,9690}{1,0144} \text{ d'où } \rho = 87^\circ 22' (42'')$$

Le champ magnétique est donc dirigé suivant l'axe "c" du cristal. Ce cristal s'oriente très facilement et jamais on a observé un autre faciès que celui pour lequel l'axe "c" est parallèle au champ. L'orientation est immédiate (environ une dizaine de secondes, et même moins dans un champ de l'ordre de 12.000 gauss). La direction "c" est donc celle de la susceptibilité magnétique maxima. Les cristaux étant diamagnétiques, le grand axe de l'ellipsoïde inverse des susceptibilités est dirigé suivant "c".

Les solutions fortement sursaturées laissent déposer des cristaux légèrement déformés (fig.12) où la face (010) prend la forme d'une flèche.

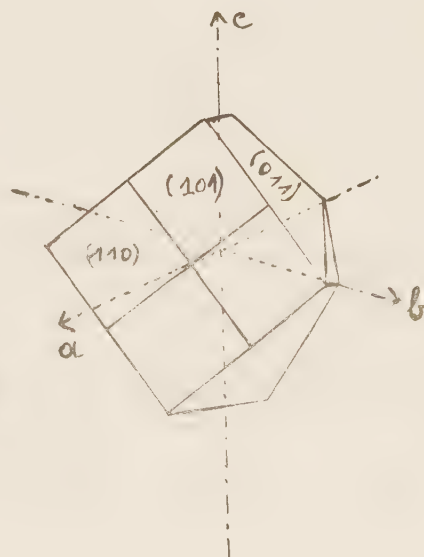
Acide citrique.

L'acide citrique cristallise dans le système orthorhombique (type bipyradimal). Les paramètres du cristal sont donnés par :

$$a : b : c = 0,6740 : 1 : 1,6621$$

Le contour apparent du cristal (figuré ci-contre) comme le montre la photographie 24 est un losange dont la petite diagonale est parallèle au champ. L'angle aigu vaut environ 40° .

Les faces les plus développées du cristal sont : (110) (011) , (101) . Il y a trois manières d'obtenir un losange en coupant ce cristal par les plans de symétrie. Nous examinerons les trois hypothèses possibles, retenant celle pour laquelle l'angle aura une valeur voisine de 40° .



1°) Coupons le cristal par le plan de symétrie (010).

L'angle aigu φ du losange obtenu est tel que :

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{a}{c} = \frac{0,6740}{1,6621} \quad \text{d'où} \quad \varphi = 44^{\circ}08' (48'')$$

2°) Coupons le cristal par le plan de symétrie (100). Les côtés du losange sont formés par les faces (011) et l'on a :

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi'}{2} = \frac{b}{c} = \frac{1}{1,6621} \quad \text{d'où} \quad \varphi' = 62^{\circ}04'$$

L'angle est trop grand. Cette hypothèse est à écarter.

3°) Coupons le cristal par le plan de symétrie (001). Dans ce cas, les plans (110) limitent le losange. On a, pour l'angle aigu :

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \frac{a}{b} = 0,6740 \quad \text{d'où} \quad \alpha = 67^{\circ}57' (42'')$$

L'angle est trop grand, cette hypothèse est à écarter. La première hypothèse est donc la bonne. Le champ est dirigé suivant l'axe "a" du cristal.

On observe également sur la fig.24 un second faciès du cristal. Supposons que le cristal tourne autour de son axe "a". Il peut se placer de manière à ce que le plan (001) soit parallèle à la lame. Les faces (101) sont alors parallèles à l'axe "b". L'angle aigu formé par les faces (110) (011) vaut, sur la figure, 33° . On vérifie d'ailleurs que cet angle vaut $\alpha/2 = 33^{\circ}58' (51'')$.

Les cristaux s'orientent facilement. Aucune autre position des cristaux n'étant remarquée, il est fortement à présumer que cet axe "a" est la direction de susceptibilité maxima.

Iodure de Cadminm.

Les cristaux appartiennent au système hexagonal. Le rapport des deux paramètres est :

$$a : c = 1 : 3,189$$

Faces apparentes : $c(0001)$, $m(10\bar{1}0)$, $o(10\bar{1}1)$.

La fig.28 montre le comportement des cristaux dans le champ : la plus grande longueur du cristal est normale au champ.

Les données complémentaires sur la description du cristal manquent. Nous ne mentionnons ce corps que pour l'aspect de la préparation.

Bisulfate de Quinine.

Formule du corps : $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7 H_2O$.

Les cristaux sont orthorhombiques (hémihédrie énantiomorphe). Les paramètres sont donnés par :

$$a : b : c = 0,9844 : 1 : 0,3096$$

La face qui apparait le plus souvent est la face $b(010)$. Nous n'avons pas d'autres renseignements sur la forme géométrique.

La fig.29 montre que, dans le champ magnétique, le cristal s'oriente pour que sa plus grande longueur soit normale au champ.

Nous remarquerons que la préparation est du même type que celle du sulfate de magnésium, les deux cristaux étant d'ailleurs de la même classe du système orthorhombique. L'axe du cristal, qui est parallèle à sa plus grande longueur, fait un angle d'environ 72° avec la trace d'une troncature, sur laquelle nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses : Supposons que la face visible soit la face (010) , ou face b , puisqu'il a été reconnu que cette face apparaissait le plus souvent. Prenons l'axe " c " suivant la plus grande longueur du cristal et une face $(1q1)$ comme troncature. Dans le plan (010) , l'angle de " c " avec la trace de la troncature sera donné par :

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{a}{c} = \frac{0,9844}{0,3096} \quad \mu = 72^\circ 32'$$

Ce résultat est en accord avec l'angle observé.
Il s'ensuivrait que le champ serait dirigé suivant l'axe " a ".

Conclusions.

Dans les études qui précèdent, la direction de susceptibilité maxima est toujours restée parallèle au plan de la lame. Nous verrons qu'il n'en est pas toujours ainsi, dans un chapitre spécial.

Pour donner un résultat à coup sûr, il faut connaître la description exacte du cristal : paramètres et forme géométrique, cette dernière permettant l'identification de la face observée.

VI. QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LES CRISTAUX MONOCLINIQUES NE PRESENTANT PAS LE PHENOMENE DE LA " DOUBLE ORIENTATION ".

Axes dans un cristal monoclinique.

Nous avons vu que la forme holoédrique des cristaux monocliniques avait pour symétrie :

$$\begin{matrix} A_2 & C \\ M^2 & \end{matrix}$$

Un centre de symétrie, un axe binaire et un plan de symétrie normal à l'axe.

Le solide primitif est un prisme clinorhombique⁽²²⁾ : La base du prisme est un losange dont le plan est incliné sur les arêtes. Nous adopterons le système d'axes obliques suivants :

Axe "b" parallèle à l'axe binaire du cristal, donc à la diagonale horizontale de la base.

Axe "a" parallèle à la diagonale inclinée de la base.

Axe "c" parallèle aux arêtes du prisme vertical.

On a alors :

$$\widehat{ca} = \beta \text{ obtus}$$

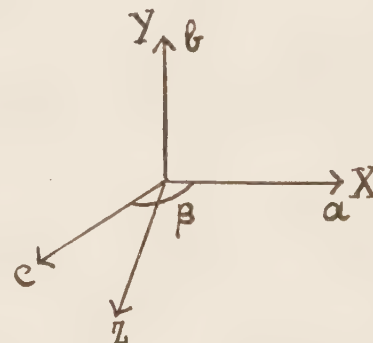
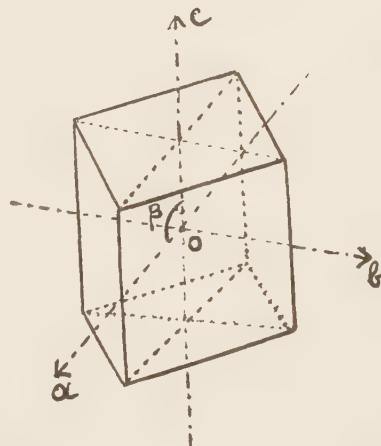
Le plan de symétrie M est le plan Oac, normal à "b". Par conséquent, dans le système d'axes obliques employés Oabc, "b" est normal à "c" et "a", et "a" et "c" font entre eux un angle obtus β .

Au cours des calculs, nous emploierons le système d'axes rectangulaires suivants :

OX suivant Oa

OY suivant Ob

OZ situé dans le plan Oac, normal à Oa; la direction positive sur cet axe est celle située dans l'angle obtus β . Désignons par A, B, C, les coordonnées d'un point M dans le système Oabc, et par X, Y, Z, celles du même point dans le système OXYZ. J'ai établi les formules permettant de passer d'un système d'axes à l'autre :



$$(116) \begin{cases} A = X - \frac{Z}{\operatorname{tg} \beta} \\ B = Y \\ C = \frac{Z}{\sin \beta} \end{cases} \quad \begin{cases} X = A + C \cos \beta \\ Y = B \\ Z = C \sin \beta \end{cases} \quad (117)$$

Le plan réticulaire d'équation

$$p \frac{A}{a} + q \frac{B}{b} + r \frac{C}{c} = n$$

devient :

$$\frac{p}{a} X + \frac{q}{b} Y + \left(\frac{r}{c \sin \beta} - \frac{p}{a \operatorname{tg} \beta} \right) Z = n \quad (118)$$

En particulier, la face $c(001)$ dont l'équation est $C = 0$ devient $Z = 0$ (on considère le plan parallèle à la face et passant par l'origine).

Nous utiliserons ces formules quand il y aura des vérifications d'angles à faire.

Ellipsoïde d'orientation inverse dans un cristal monoclinique.

L'un des axes de l'ellipsoïde est dirigé suivant "b": c'est le seul axe dont la direction est géométriquement connue : nous le désignerons par OG_3 . Nous porterons suivant cet axe le coefficient (pris en valeur absolue) que nous noterons g_3 . Les deux autres axes sont situés dans le plan Oac . Nous les noterons OG_1 et OG_2 . Nous porterons suivant ces axes les coefficients g_1 et g_2 , en valeur absolue. Nous poserons toujours $g_1 > g_2$, ces deux coefficients étant pris, dans cette inégalité en valeur algébrique, de sorte que pour un cristal diamagnétique, nous avons $|g_1| < |g_2|$.

L'axe OG_1 est défini par $\widehat{Oc, OG_1} = \psi$

L'axe OG_2 est défini par $\widehat{OG_1, OG_2} = 90^\circ$.

Les angles sont comptés positivement de "c" vers "a", de sorte que ψ est positif s'il est à l'intérieur de l'angle obtus β et négatif s'il est à l'extérieur.

L'ellipsoïde d'orientation inverse a pour équation :

$$g_1 G_1^2 + g_2 G_2^2 + g_3 G_3^2 = 1 \quad (119)$$

Les formules de changement de coordonnées nous donnent :

$$\begin{aligned} G_1 &= Z \sin(\beta - \psi) + X \cos(\beta - \psi) \\ G_2 &= -Z \cos(\beta - \psi) + X \sin(\beta - \psi) \end{aligned} \quad (120)$$

Dans le système d'axes rectangulaires OXYZ, l'ellipsoïde a pour équation :

$$|g_1| \left((Z \sin(\beta - \psi) + X \cos(\beta - \psi))^2 + |g_2| \left((-Z \cos(\beta - \psi) + X \sin(\beta - \psi))^2 + |g_3| Y^2 = 1 \right. \right. \quad (121)$$

L'intersection de cet ellipsoïde par un plan parallèle à une face du cristal est une ellipse dont les axes principaux ne sont pas en général, dirigés suivant les axes du cristal.

Il y a des cas intéressants, où les axes ont des directions simples à prévoir : ce sont les cas des faces (pOr), parallèles à l'axe binaire "b". L'un des axes de l'ellipse est dirigé suivant Ob, l'autre est parallèle à l'intersection des faces (010) et (pOr). En désignant cette intersection par ON' (coordonnées N') on calcule que l'ellipse d'orientation inverse a pour équation, dans la face (pOr) : (pour la face ($\bar{p}O\bar{r}$) φ se change en $\varphi + \pi$)

$$\left[|g_1| \cos^2(\beta - \psi + \varphi) + |g_2| \sin^2(\beta - \psi + \varphi) \right] N'^2 + |g_3| Y^2 = 1 \quad (122)$$

Si nous désignons par ON la normale à la face (pOr), on a $\varphi = \widehat{OZ, ON}$ et

$$\sin \varphi = \frac{pc \sin \beta}{\sqrt{p^2 c^2 + r^2 a^2 - 2acpr \cos \beta}} \quad (123)$$

$$\left(\text{avec } \vec{b} \wedge \vec{N} = \vec{N'}; \right. \\ \left. \sin \varphi = (\vec{OZ} \wedge \vec{ON}) \cdot \vec{OY} \right)$$

Par suite, suivant une face (pOr), le champ sera dirigé soit suivant l'axe binaire Ob, soit suivant l'intersection de (010) (pOr).

Pour un cristal diamagnétique ou paramagnétique, j'obtiens le tableau des orientations suivant (je ne mentionne pas le calcul intermédiaire facile à rétablir).

$g_3 > g_1 > g_2$ le champ est dirigé suivant l'axe binaire Ob.

$$g_1 > g_3 > g_2 \left\{ \begin{array}{ll} |\sin(\beta - \psi + \varphi)| > \sqrt{\frac{g_1 - g_3}{g_1 - g_2}} & \text{champ dirigé suivant l'axe Ob} \\ |\sin(\beta - \psi + \varphi)| < \sqrt{\frac{g_1 - g_3}{g_1 - g_2}} & \text{champ dirigé suivant l'intersection de (010) et (pOr)} \end{array} \right.$$

$g_1 > g_2 > g_3$ champ dirigé suivant intersection (010) et (pOr)

L'ellipse des indices dans la face (pOr) admet également pour axes Ob et ON'. Par suite, en nicols croisés, lorsque le repère de la platine tournante est au zéro (champ, et par suite ligne neutre correspondante disposés normalement à la direction repère) la préparation orientée est globalement à l'extinction. Les axes Ob de tous les cristaux seront parallèles : la préparation présentera un phénomène de " simple orientation".

Parmi les faces (pOr) se trouvent les faces (001), (100), (101).
Pour $\varphi = 0$, on a la face (001) et pour $\varphi = 180^\circ - \beta$ la face (100).

Nous allons examiner quelques exemples de phénomène de " simple orientation " dans un cristal monoclinique.

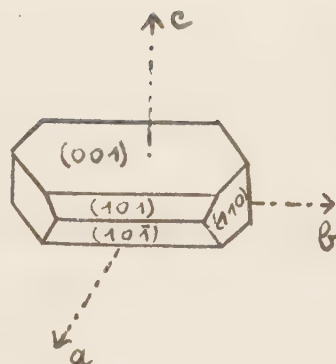
Acide oxalique bihydraté $C_2O_4H_2, 2H_2O$.

L'acide oxalique bihydraté cristallise dans le système monoclinique. (Anhydre, il cristallise dans le système orthorhombique). Les paramètres du cristal sont donnés par :

$$a : b : c = 1,6949 : 1 : 3,3360 \quad \beta = 106^\circ 12'$$

La face la plus apparente du cristal est la face c. La fig. 13 montre ces microcristaux reposant sur la face (001). Ces faces sont tronquées par les faces p(110). L'angle φ formé par les deux troncutures dans la face c a pour valeur $\varphi = 118^{\circ}55'(04'')$. On le calcule par la formule :

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{a}{b} = 1,6949$$



L'angle mesuré est voisin de 120° . L'axe "b" est normal au champ, par suite, l'axe "a" est parallèle au champ. On déduit du tableau que la susceptibilité maxima est dirigée suivant OG_1 .

Acétate de sodium CH_3COONa , $3 \text{H}_2\text{O}$.

Les paramètres du cristal sont donnés par :

$$a : b : c = 1,1809 : 1 : 0,9962 \quad \beta = 111^{\circ}43'$$

Le cristal se présente suivant la face (001). La fig. 14 montre les microcristaux reposant sur cette face. Les faces (110) tronquent la face (001). L'angle de la troncuture mesuré est voisin de 100° . Le calcul donne :

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{a}{b} = 1,1809 \quad \varphi = 99^{\circ}29'$$

L'axe "b" est parallèle au champ. Aucune conclusion sur la direction de susceptibilité maxima ne peut être faite.

Ces cristaux pourraient également apparaître suivant leur face σ ($20\bar{1}$) ; cette face présente une simple orientation, mais nous n'avons pas pu l'identifier.

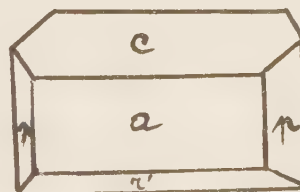
Acétate neutre de Plomb $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, $3\text{H}_2\text{O}$.

Le cristal a des paramètres donnés par :

$$a : b : c = 2,1791 : 1 : 2,4790$$

$$\beta = 109^{\circ}48'$$

Les faces les plus apparentes sont les faces c(001) et a(100).



La fig.15 montre la préparation dans le champ. La face a est visible sur la figure. Le cristal est allongé suivant l'axe "b". Ce dernier est perpendiculaire au champ. Le tableau montre que OG_1 est la direction de susceptibilité maxima.

Bicarbonate de soude CO_3HNa .

Le cristal a des paramètres donnés par :

$$a : b : c = 0,7645 : 1 : 0,3582 \quad \beta = 93^\circ 19'$$

La fig.16 montre l'aspect de la préparation dans le champ : les cristaux sont allongés normalement au champ, mais il n'est pas possible d'effectuer des mesures sur ces microcristaux qui sont trop petits. On sait que le cristal est allongé suivant l'axe "c", et que les faces dominantes sont (010), (110). Or, ces faces, nous le verrons, ne peuvent pas donner naissance à un phénomène de " simple orientation ", comme c'est le cas ici. Il faudrait admettre que la susceptibilité maxima est dirigée suivant "b", et que le cristal repose sur la face fictive (100). Nous verrons un cas analogue ultérieurement, pour le β - naphthol.

Nous mentionnons ce cristal uniquement parce que sa préparation présente un faciès facilement reconnaissable.

Sulfate de cobalt $SO_4Co, 7 H_2O$.

Le cristal a des paramètres donnés par :

$$a : b : c = 1,1815 : 1 : 1,5325 \quad \beta = 104^\circ 40'$$

Ce cristal est intéressant, parce que, suivant la concentration de la solution qui lui donne naissance, on obtient des microcristaux qui présentent ou non le phénomène de la double orientation.

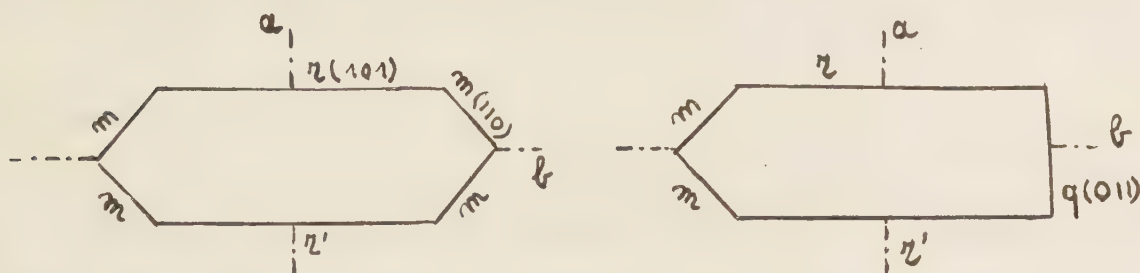
Avec une solution légèrement sursaturée, les microcristaux présentent la simple orientation (voir fig. 17).

Sur la fig.17, nous reconnaissons des faces c(001). L'angle de la troncature est très voisin de 100° . Ces troncatures sont formées par les faces (110). On a :

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{a}{b} = 1,1815 \quad \varphi = 99^\circ 30'$$

L'axe "b" se trouve donc à l'intérieur de cet angle obtus : il est normal au champ. Le champ est donc parallèle à l'axe "a".

Les deux figures ci-dessous montrent l'aspect de la face c(001) suivant l'apparition ou non des troncutures q(011).



Nous pouvons vérifier les résultats obtenus d'après les mesures effectuées par Krishnan⁽²⁰⁾. Les susceptibilités moléculaires massiques ont pour valeur en U.E.M.C.G.S. 10^6 :

$$\chi_{1(M)} = 10.154 \quad \chi_{2(M)} = 8.226 \quad \chi_{3(M)} = 9.060 \quad \chi_{m(M)} = 9.146 \quad \psi = -54^\circ 36' \quad (124)$$

On en déduit :

$$\chi_1 > \chi_m > \chi_3 > \chi_2 \quad (125)$$

La susceptibilité maxima est donc bien dirigée suivant OG_1 .

Pour la face c(001), on a :

$$\beta - \psi = 159^\circ 16' \quad \sin^2(\beta - \psi) = 0,125 \quad (g_1 - g_3) / (g_1 - g_2) = 0,567$$

Le tableau établi précédemment montre que pour la face c(001) le champ doit être dirigé suivant l'axe "a".

Je donne ci-dessous les valeurs des susceptibilités χ que j'ai calculées en prenant pour masse moléculaire de $SO_4Co \cdot 7H_2O$ $M = 281,12$ et pour densité du cristal $d = 1,962$:

$$\chi_1 = 70,8 \quad \chi_2 = 57,4 \quad \chi_3 = 63,2 \quad \chi_m = 63,8 \quad (126)$$

en unités 10^{-6} .

Notons que la solution paramagnétique est fortement attirée par les pièces polaires de l'électro-aimant; au moment où l'on coupe le champ, cette attraction cesse : il s'ensuit un mouvement de la solution qui perturbe les cristaux orientés.

Nous reviendrons sur ce corps au chapitre de la " double orientation ".

Sulfate de Cuivre et de Potassium $\text{SO}_4\text{Cu}, \text{SO}_4\text{K}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

Les cristaux sont paramagnétiques. Ils admettent pour paramètres des valeurs telles que :

$$a : b : c = 0,7490 : 1 : 0,5068 \quad \beta = 104^\circ 28'$$

L'angle aigu visible sur la fig.18 comprend la direction normale au champ. Cet angle vaut 74° . Nous identifions la face (001) du cristal. L'angle φ comprenant l'axe "b" est tel que :

$$\text{tg } \frac{\varphi}{2} = \frac{a}{b} = 0,749 \quad \text{d'où } \varphi = 73^\circ 40'$$

Il s'ensuit que c'est l'axe " a " du cristal qui est parallèle au champ. Suspendons le cristal par un fil de manière à ce que le plan (001) soit horizontal ; l'axe " a " se place parallèlement au champ.

Les susceptibilités moléculaires massiques ont pour valeur, d'après Krishnan(20) :

$$\chi_{1(M)} = 1.455 \quad \chi_{2(M)} = 1.088 \quad \chi_{3(M)} = 1.381 \quad \chi_{m(M)} = 1.308 \quad \psi = - 77^\circ 30' \quad (127)$$

L'on a : $\chi_{1(M)} > \chi_{3(M)} > \chi_{2(M)} \quad (128)$

Pour la face c(001), on calcule :

$$\beta - \psi = 181^\circ 58' \quad \sin^2(\beta - \psi) = 0,001 \quad (g_1 - g_3)/(g_1 - g_2) = 0,201$$

D'après le tableau, l'axe "a" doit être dirigé parallèlement au champ. En prenant $M = 441,96$ et $d = 2,259$, nous obtenons pour les susceptibilités en volume, en unités 10^{-6} :

$$\chi_1 = 7,44 \quad \chi_2 = 5,56 \quad \chi_3 = 7,06 \quad \chi_m = 6,68 \quad (129)$$

Sulfate de Fer et de Potassium $\text{SO}_4\text{Fe}, \text{SO}_4\text{K}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$.

Les cristaux sont paramagnétiques et isomorphes des précédents. Les paramètres sont tels que :

$$a : b : c = 0,7377 : 1 : 0,5020 \quad \beta = 104^\circ 32'$$

L'angle aigu visible sur la fig.19 comprend la direction du champ. Mesuré, cet angle vaut 72° . Nous identifions la face (001) du cristal. L'angle φ comprenant l'axe "b" est tel que :

$$\text{tg } \frac{\varphi}{2} = \frac{a}{b} = 0,7377 \quad \text{d'où} \quad \varphi = 72^\circ 50'$$

Il s'ensuit que c'est l'axe "b" du cristal qui est parallèle au champ. Le cristal étant suspendu par un fil de manière à ce que le plan (001) soit horizontal, l'axe "b" se place parallèlement au champ.

Les valeurs des susceptibilités moléculaires massiques sont, d'après Krishnan(20) :

$$\chi_{3(M)} = 12.350 \quad \chi_{1(M)} = 12.186 \quad \chi_{2(M)} = 10.345 \quad \chi_{m(M)} = 11.627 \quad \psi = 58^\circ 18' \quad (130)$$

La susceptibilité maxima est donc dirigée suivant l'axe "b". On a :

$$\chi_3 > \chi_1 > \chi_m > \chi_2 \quad (131)$$

Le tableau confirme que l'axe "b" doit être dirigé suivant le champ. En prenant $M = 434,27$ $d = 2,190$, les susceptibilités en volume en unités 10^6 ont pour valeur

$$\chi_3 = 62,3 \quad \chi_1 = 61,4 \quad \chi_2 = 52,2 \quad \chi_m = 58,6 \quad (132)$$

On peut également observer quelques faces (100). L'axe "b" est aussi parallèle au champ.

Sulfate de Cuivre et d'Ammonium en solution très fortement sursaturée.

Pour des solutions sursaturées normalement, on obtient des cristaux de l'hydrate à 6 H₂O présentant le phénomène de la double orientation. Nous étudierons ces cristaux ultérieurement. Pour des solutions très fortement sursaturées, on obtient des cristaux du type de la fig.21, ne présentant qu'une simple orientation. La plus grande longueur du cristal est normale au champ. Il est probable qu'à ces très fortes concentrations, on obtient des cristaux différents de ceux de l'hydrate habituel. C'est d'ailleurs une règle à peu près générale, qu'aux fortes concentrations, les cristaux sont différents de ceux obtenus aux faibles concentrations.

Hyposulfite de sodium S₂O₃Na₂, 5H₂O.

Cristal diamagnétique admettant pour paramètres des valeurs telles que :

$$a : b : c = 0,3508 : 1 : 0,2745 \quad \beta = 103^{\circ}58'$$

Ce cristal s'oriente assez difficilement dans le champ : on observe une extinction à peu près globale des cristaux : on observe les faces (001), et également presque toutes les faces du prisme, le cristal pouvant ne pas reposer sur une face donnée : par exemple la section du cristal par le plan (100). La fig.22 montre le phénomène. Nous mentionnons ce cristal ici, car nous n'avons pas observé de phénomène de double orientation. L'axe "c" tend à se mettre parallèle au champ.

Corps divers.

Nous mentionnerons, pour terminer ce chapitre, deux corps, dont les constantes cristallographiques n'ont pas pu être trouvées : l'acide cinnamique, que l'on classe comme monoclinique et le nitrate de cadmium.

L'acide cinnamique (fig.23) se présente sous la forme de cristaux filiformes perpendiculaires au champ. Il est impossible d'effectuer des mesures sur de tels cristaux. La préparation peut permettre aux chimistes de caractériser le corps.

Le nitrate de cadmium présente des cristaux bien formés, (voir les fig.25, 26 et 27). Leur plus grande longueur est normale au champ. On remarquera des faces triangulaires.

Ne connaissant pas les constantes cristallographiques, nous ne pouvons tirer aucune conclusion de ces deux préparations.

VII. LE PHÉNOMÈNE DE LA " DOUBLE ORIENTATION SYMÉTRIQUE "
CHEZ LES CRISTAUX HOLOÉDRIQUES DU SYSTÈME MONOCLINIQUE.

Etude du phénomène pour une face (010)

Nous avons vu, au chapitre précédent, que l'ellipsoïde d'orientation inverse admettait pour équation, lorsqu'il était rapporté à ses axes principaux :

$$g_1 G_1^2 + g_2 G_2^2 + g_3 G_3^2 = 1 \quad (119)$$

L'axe "b" étant dirigé suivant OG_3 , il s'ensuit que l'ellipse d'orientation inverse dans la face $b(010)$ a pour équation :

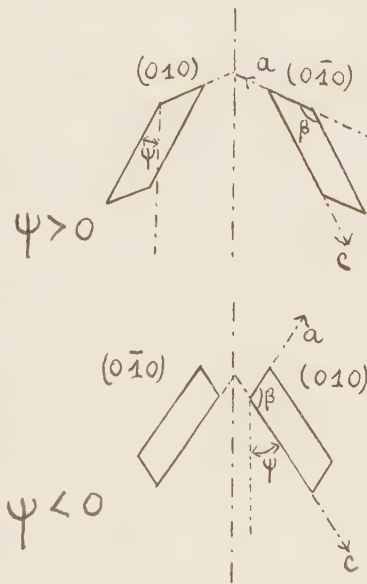
$$g_1 G_1^2 + g_2 G_2^2 = 1 \quad (133)$$

Par hypothèse nous posons $g_1 > g_2$ les coefficients étant pris avec leur signe. L'axe OG_1 tend à se mettre parallèle au champ.

Une face $b(010)$, lorsqu'elle n'est pas bordée par des tronçatures du cristal, admet deux arêtes remarquables : l'une parallèle à l'axe "a" et l'autre parallèle à l'axe "c".

J'ai souvent observé cette forme simple qui permet de mesurer l'angle obtus β . La direction OG_1 fait un angle ψ avec l'axe "c". Les faces $(0\bar{1}0)$ apparaissent évidemment en même temps que les faces (010) . Ces deux faces se présentent comme l'image l'une de l'autre dans un miroir.

On voit alors, que sous l'influence du champ magnétique, OG_1 se plaçant parallèlement au champ, toutes les faces (010) s'orientent dans une direction telle que l'axe "c" fasse un angle $|\psi|$ avec le champ, l'axe "c" étant situé à gauche de OG_1 , par exemple, et toutes les faces $(0\bar{1}0)$ s'orientent dans une direction telle que l'axe



" c " fasse un angle (ψ) avec le champ, l'axe "c" étant situé à droite de OG_1 . Tout se passe donc comme s'il y avait deux directions différentes de cristaux orientés, symétriques par rapport au champ. Les arêtes "c" de ces deux directions font entre elles un angle 2ψ , la direction du champ étant bissectrice de cet angle. D'une manière générale, deux arêtes homologues font entre elles un angle 2α et le champ est bissectrice de cet angle. Il en est de même pour les lignes neutres optiques. Elles font entre elles un angle 2β et le champ est bissectrice de cet angle : on observe donc l'extinction de l'une des directions de cristaux pour une rotation de β de la platine tournante et l'extinction de l'autre direction de cristaux pour une rotation de $-\beta$ de la platine. On repère ainsi facilement les deux directions (23,24).

Le phénomène théorique que je viens de décrire s'observe exactement comme prévu. Il nous permet de mesurer l'angle ψ et même de connaître son signe, en repérant les arêtes "a" (voir figure). Si $\psi > 0$, la direction du champ se trouve à l'intérieur de l'angle obtus β ; si $\psi < 0$ elle se trouve dans l'angle aigu ($-\pi/2 < \psi < \pi/2$).

Pour un cristal orthorhombique, $\beta = \pi/2$, OG_1 est confondu avec "c" ou "a" : il n'y a pas de phénomène de double orientation.

Les cristaux se présentent également suivant une face $p(110)$. Nous ne mesurons plus ψ directement, mais un angle θ . J'établirai ultérieurement la relation mathématique reliant θ et ψ , relation que je vérifierai expérimentalement.

Etude du phénomène pour les faces du type (110).

Je vais examiner comment peut se présenter le phénomène pour les quatre faces p possibles : (110) , $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$. Ces faces peuvent se séparer en deux groupes distincts : (110) , $(\bar{1}\bar{1}0)$, et $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$. Les deux faces de chacun de ces groupes sont superposables par rotation de π autour de l'axe binaire. Prenons deux de ces faces superposables par rotation autour de "b" : (110) et $(\bar{1}\bar{1}0)$ par exemple. Ces deux faces étant superposables à toute droite D, faisant un angle α avec l'axe "c" dans la face (110) , correspondra dans la face $(\bar{1}\bar{1}0)$ une droite D' faisant un angle α avec l'axe "c". Faisons tourner ces deux faces voisines autour de leur intersection, parallèle à "c", jusqu'à ce que les deux plans soient confondus : On constate que D et D' sont parallèles (même direction, mais de sens opposés). Il s'ensuit que, si nous appliquons ces deux faces sur un même plan - celui de la lame support - le cristal étant soumis à l'action orientante du champ - les

ellipses d'orientation inverse dans ces deux faces auront leurs axes respectivement parallèles entre eux : le champ fera donc avec l'axe "c" un même angle θ pour ces deux faces, qui présenteront un phénomène de simple orientation.

Même raisonnement pour le groupe $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$.

A l'ellipse d'orientation inverse de la face $(\bar{1}10)$ correspond une ellipse dans la face $(1\bar{1}0)$, déduite de la première par symétrie par rapport au centre C du cristal. Il s'ensuit que si l'on rabat la face $(1\bar{1}0)$ sur la face (110) , autour de leur intersection parallèle à "c", à toute droite faisant un angle α avec l'axe "c", dans la première face, correspondra dans l'autre une droite anti-parallèle faisant l'angle $-\alpha$ avec l'axe "c". Il s'ensuit que si la direction du champ fait un angle θ avec l'axe "c" dans la première face, dans la seconde face cet angle sera $-\theta$ et les deux faces présenteront le phénomène de la double orientation. - (On suppose rejeté à l'infini dans la direction de " c " le sommet de l'angle entre les côtés duquel les droites sont antiparallèles. Ces deux côtés sont confondus en direction avec " c ").

Les ellipses $(1\bar{1}0)$ et $(\bar{1}\bar{1}0)$ ayant leurs axes respectifs parallèles (par développement sur un plan), il s'ensuit que les faces (110) et $(\bar{1}\bar{1}0)$ présenteront également une double orientation.

On a le tableau suivant :

Faces	(110)	$(\bar{1}10)$	$(\bar{1}\bar{1}0)$	$(1\bar{1}0)$
Angle du champ avec l'axe "c"	θ	θ	$-\theta$	$-\theta$

Groupes présentant la double orientation :

$(110) \& (\bar{1}\bar{1}0)$; $(110) \& (1\bar{1}0)$; $(\bar{1}10) \& (\bar{1}\bar{1}0)$; $(\bar{1}10) \& (1\bar{1}0)$

Groupes présentant la simple orientation :

$(110) \& (\bar{1}10)$; $(\bar{1}\bar{1}0) \& (1\bar{1}0)$

Si l'on pose que ces faces ont pour indice $(pq0)$ avec $p = \pm 1$, $q = \pm 1$ la double orientation ne se produit que pour les groupes de faces pour lesquels q a des valeurs opposées, p n'intervenant pas. La simple orientation a

lieu pour les groupes de faces pour lesquels q a des valeurs de même signe, p n'intervenant pas.

Je vais établir la relation entre ψ et θ

Pour effectuer ce calcul, nous prenons un nouveau système d'axes rectangulaires :

La normale N' au plan (pq0) ; Coordonnée N' .

L'axe " c " ; coordonnée C

Un troisième axe contenu dans le plan (pq0) et normal aux deux premiers, défini par $\vec{N} = \vec{N}' \wedge \vec{C}$. Coordonnée N.

Nous poserons :

$$D = (b^2 p^2 + q^2 a^2 \sin^2 \beta)^{-\frac{1}{2}} \quad (134)$$

Le tableau de changement de coordonnées a pour expression :

	C	N	N'
X	$+\cos \beta$	$+Dqa \sin^2 \beta$	$+Dpb \sin \beta$
Y	0	$-Dpb$	$+Dqa \sin \beta$
Z	$+\sin \beta$	$-Dqa \sin \beta \cos \beta$	$-Dpb \cos \beta$

(135)

Les formules de changement de coordonnées ont pour expression :

$$\begin{aligned} X &= \cos \beta C + Dqa \sin^2 \beta N + Dpb \sin \beta N' \\ Y &= -Dpb N + Dqa \sin \beta N' \\ Z &= \sin \beta C - Dqa \sin \beta \cos \beta N - Dpb \cos \beta N' \end{aligned} \quad (136)$$

L'équation (121) de l'ellipsoïde d'orientation inverse, développée peut s'écrire :

$$P Z^2 + Q X^2 + 2R ZX + g_3 Y^2 = 1 \quad (137)$$

Nous prenons ici les valeurs absolues des coefficients g . Nous supprimons donc les signes "valeur absolue" pour simplifier l'écriture. Les P , Q , R , ont pour valeur :

$$\begin{aligned} P &= g_1 \sin^2(\beta - \psi) + g_2 \cos^2(\beta - \psi) = \frac{1}{2} [g_1 + g_2 - (g_1 - g_2) \cos 2(\beta - \psi)] \\ Q &= g_1 \cos^2(\beta - \psi) + g_2 \sin^2(\beta - \psi) = \frac{1}{2} [g_1 + g_2 + (g_1 - g_2) \cos 2(\beta - \psi)] \\ R &= (g_1 - g_2) \sin(\beta - \psi) \cos(\beta - \psi) = \frac{1}{2} (g_1 - g_2) \sin 2(\beta - \psi) \end{aligned} \quad (138)$$

On en tire les deux expressions :

$$\begin{aligned} Q + P &= g_1 + g_2 \\ Q - P &= (g_1 - g_2) \cos 2(\beta - \psi) \end{aligned} \quad (139)$$

En portant les expressions (136) dans (137), on obtient l'équation de l'ellipse d'orientation inverse dans la face (pq0), pour $N' = 0$

$$S C^2 + T N^2 + U CN = 1 \quad (140)$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} [Q + P + (Q - P) \cos 2\beta + 2R \sin 2\beta] = \frac{1}{2} [g_1 + g_2 + (g_1 - g_2) \cos 2\psi] \\ T &= \frac{D^2}{2} [q^2 a^2 \sin^2 \beta ((Q + P) - (Q - P) \cos 2\beta - 2R \sin 2\beta) + 2g_3 b^2 p^2] \\ &= \frac{D^2}{2} [q^2 a^2 \sin^2 \beta (g_1 + g_2 - (g_1 - g_2) \cos 2\psi) + 2g_3 b^2 p^2] \end{aligned} \quad (141)$$

$$U = Dqa \sin \beta [(Q - P) \sin 2\beta - 2R \cos 2\beta] = Dqa(g_1 - g_2) \sin \beta \sin 2\psi$$

Utilisons les coordonnées polaires, en posant :

$$C = r \cos \theta \quad N = r \sin \theta \quad (142)$$

L'équation de l'ellipse devient :

$$r^2 [S \cos^2 \theta + T \sin^2 \theta + U \sin \theta \cos \theta] = 1 \quad (143)$$

Soit :

$$r = \sqrt{\frac{2}{S+T+(S-T)\cos 2\theta + U \sin 2\theta}} \quad (144)$$

La dérivée r' a le signe de l'expression :

$$f(\theta) = (S-T) \sin 2\theta - U \cos 2\theta \quad (145)$$

Les axes principaux de l'ellipse d'orientation inverse étant obtenus pour le maximum et le minimum de r , seront donc donnés par $f(\theta) = 0$ soit pour :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{U}{S-T} \quad (146)$$

En remplaçant S, T, U , par leur valeur (141), les angles formés pour les axes de l'ellipse et l'axe "C" sont donnés, en fonction de ψ par l'expression :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2qa(g_1-g_2)\sin\beta \sin 2\psi \sqrt{p^2b^2+a^2q^2\sin^2\beta}}{p^2b^2(g_1+g_2-2g_3)+(g_1-g_2)(p^2b^2+2a^2q^2\sin^2\beta)\cos 2\psi} \quad (147)$$

Pour deux valeurs opposées de p , l'expression garde la même valeur ; pour deux valeurs opposées de q , l'expression prend deux valeurs de signe contraire : seuls les groupes de faces $(pq0)$ pour lesquels q prend deux valeurs opposées présenteront le phénomène de la double orientation : ce sont tous les groupes $(pq0)$ & $(p\bar{q}0)$. Nous retrouvons les résultats déjà établis. Pour les faces b du type $(0q0)$ la formule donne $\operatorname{tg} 2\theta = \operatorname{tg} 2\psi$, d'où les solutions déjà connues, $\theta_1 = \psi$ et $\theta_2 = \psi - \pi/2$. Pour les faces b du type $(0\bar{q}0)$, la formule donne $\operatorname{tg} 2\theta = -\operatorname{tg} 2\psi$ d'où $\theta_1 = -\psi$ et $\theta_2 = -\psi + \pi/2$.

L'équation (148) est du type :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \xi m \quad (m > 0 \text{ et } \xi = \pm 1)$$

Les solutions sont de la forme :

$$\theta_s = \frac{\xi\alpha}{2} + \frac{k\pi}{2} \quad 0 < \alpha < \frac{\pi}{2}$$

Les deux axes de l'ellipse sont obtenus pour :

$$\theta_1 = \varepsilon \frac{\alpha}{2} \quad \text{et} \quad \theta_2 = \varepsilon \left(\frac{\alpha}{2} - \frac{\pi}{2} \right) \quad (148)$$

Cherchons à laquelle de ces solutions correspondent le maximum et le minimum du rayon vecteur, de manière à connaître la direction du champ par rapport à l'axe "C". En portant la valeur de $\operatorname{tg} 2\theta$ donnée par (146) dans (144), on obtient les extrema de r :

$$r_s = \sqrt{\frac{2}{S+T \pm \sqrt{(S-T)^2 + U^2}}} \quad (149)$$

Le radical à double signe provient de l'expression :

$$\cos 2\theta_s = \pm \frac{S-T}{\sqrt{(S-T)^2 + U^2}} \quad (150)$$

Les expressions (148) nous montrent que l'on a :

$$\cos 2\theta_1 = \cos \varepsilon \alpha = \cos \alpha = \text{nombre positif} \quad (151)$$

$$\cos 2\theta_2 = \cos \varepsilon (\alpha - \pi) = -\cos \alpha = \text{nombre négatif}$$

On en déduit :

$S-T > 0$	solution θ_1 signe +	solution θ_2 signe -
$S-T < 0$	solution θ_1 signe -	solution θ_2 signe +

D'autre part, l'expression $S + T$ qui figure au dénominateur est toujours positive, S et T étant positifs :

$$S = g_2 + (g_1 - g_2) \cos^2 \psi \quad \text{donc} \quad > 0$$

$$T = D^2 \left[q^2 a^2 \sin^2 \beta \left[g_2 + (g_1 - g_2) \sin^2 \psi \right] + g_3 b^2 p^2 \right] \quad \text{donc} \quad > 0 \quad (152)$$

Il s'ensuit que r_s est maximum si le dénominateur est minimum, c'est-à-dire pour le signe - du radical.

Sulfate ferreux $\text{SO}_4\text{Fe}, 7\text{H}_2\text{O}$.

$$a : b : c = 1,1828 : 1 : 1,5427 \quad \beta = 104^\circ 15' 30''$$

Les fig. (31) et (32) montrent le phénomène. Ce sont les faces $b(010)$ et $(0\bar{1}0)$ que laisse déposer la solution. Certains cristaux sont allongés suivant l'axe "c" et d'autres suivant l'axe "a". D'autres sont allongés également suivant "a" et "c".

On mesure $\beta = 103^\circ$ D'après Groth : $104^\circ 15' 30''$

La direction du champ se trouvant à l'intérieur de l'angle obtus β , ψ est positif. On mesure $\psi = + 21^\circ$. KRISHNAN⁽²⁰⁾ mesure $\psi = +21^\circ 5'$, $+ 22^\circ$. Les résultats sont en bon accord. Angle des deux lignes neutres $2\alpha = 18^\circ$.

Les coefficients d'aimantation moléculaire ont pour valeur :

$$\chi_1 = 11.673 \quad \chi_2 = 10.384 \quad \chi_3 = 10.403 \quad \chi_m = 10.820$$

Sulfate de Cobalt, aux fortes concentrations.

Les solutions fortement sursaturées de sulfate de cobalt laissent déposer des cristaux se présentant par leurs faces $b(010)$ et $(0\bar{1}0)$. Les fig. 33 et 34 montrent le phénomène. Les cristaux sont un peu perturbés sur la préparation présentée pour la raison déjà mentionnée (ch. VI.) .

On mesure $\beta = 105^\circ$ D'après Groth⁽¹⁸⁾ : $104^\circ 40'$

La direction du champ se trouvant à l'intérieur de l'angle aigu $180^\circ - \beta$ l'angle ψ est négatif. On mesure $\psi = - 54^\circ$.

Ce résultat est en accord avec celui de KRISHNAN⁽²⁰⁾ qui donne $\psi = - 54^\circ 30'$.

Les cristaux s'éteignent tous simultanément: $\alpha = 0$.

Etude de quelques sulfates doubles de la série magnésienne du type : $\text{A SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$, ou $\text{ASO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$.

Ces sulfates doubles isomorphes fournissent de très beaux cristaux sur lesquels il est aisé d'effectuer des mesures. Nous avons étudié précédemment les groupes qui donnent des faces (pOr). Nous allons examiner maintenant les groupes donnant des faces (pqO).

Sulfate de cobalt et d'ammonium $\text{SO}_4\text{Co}, \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

Cristal paramagnétique admettant des paramètres tels que :

$$a : b : c = 0,7392 : 1 : 0,4985 \quad \beta = 106^\circ 56'$$

Les fig. 35 et 36 illustrent le phénomène : ces cristaux s'orientent remarquablement suivant deux directions symétriques par rapport au champ. Les faces présentées sont les faces $b(010)$ et $(0\bar{1}0)$. On mesure $\beta = 107^\circ$. La direction du champ est située dans l'angle aigu : ψ est négatif. On mesure $\psi = -43^\circ$. Krishnan⁽²⁰⁾ trouve $\psi = -43^\circ$ également.

Angle des deux lignes neutres : $2\alpha = 78^\circ$.

Valeur des susceptibilités moléculaires massiques :

$$\chi_{1(M)} = 11.111 \quad \chi_{2(M)} = 8.088 \quad \chi_{3(M)} = 9.570 \quad \chi_{m(M)} = 9.590$$

Susceptibilité maxima suivant OG_1 .

Sulfate de Nickel et d'Ammonium $\text{SO}_4\text{Ni}, \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

Cristal paramagnétique. L'angle β vaut $107^\circ 06'$. Les fig. 37 et 38 montrent le phénomène. Ce sont les faces $p(110)$ et leurs homologues qui apparaissent. L'angle obtus (formé par l'axe "c" et l'intersection $(110) (001)$) expérimental vaut $\beta' = 99^\circ - 100^\circ$. On le calcule par la formule :

$$\cos \beta' = \frac{a \cos \beta}{\sqrt{b^2 + a^2}} \quad (154)$$

$$a : b : c = 0,7373 : 1 : 0,5000 \quad \beta = 106^\circ 57'$$

Les paramètres ne sont pas donnés par Groth. En prenant comme valeur approchée $a = 0,74$, on calcule

$\beta' = 100^\circ (04')$. On mesure $|\theta| = 9^\circ$. La valeur de ψ est -14° . Les susceptibilités moléculaires massiques valent :

$$\chi_{1(M)} = 4.025 \quad \chi_{2(M)} = 3.915 \quad \chi_{3(M)} = 3.919 \quad \chi_{m(M)} = 3.955$$

On a $S - T > 0$.

La solution est de la forme $-\alpha/2$; la formule (147) donne $\theta = -8^\circ 24'$. Cette valeur est en bon accord avec les mesures. L'angle de deux lignes neutres vaut $2\alpha = 28^\circ$. Au point de vue magnétique, ce cristal est pratiquement uniaxe, OG_1 jouant le rôle d'axe magnétique.

Sulfate de Fer et d'Ammonium $\text{SO}_4\text{Fe}, \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Cristal paramagnétique, admettant des paramètres tels que :

$$a : b : c = 0,7466 : 1 : 0,4950 \quad \beta = 106^\circ 48'$$

La fig. 39 montre que ces cristaux s'orientent remarquablement. Faces présentées : $b(010)$ et $(0\bar{1}0)$. Angle β mesuré : 106° .

La direction du champ est située dans l'angle obtus : ψ est positif. On mesure $\psi = + 54^\circ$. D'après Krishnan₍₂₀₎ $\psi = 54^\circ$ valeur identique.

Angle de deux lignes neutres : $2\alpha = 90^\circ$. Les deux directions s'éteignent simultanément pour des angles de $\pm 45^\circ$. Ces extinctions remarquables permettent de caractériser le cristal.

Valeur des susceptibilités moléculaires massiques :

$$\chi_{1(M)} = 12.353 \quad \chi_{2(M)} = 9.771 \quad \chi_{3(M)} = 12.140 \quad \chi_{m(M)} = 11.421$$

Sulfate de Manganèse et d'Ammonium $\text{SO}_4\text{Mn}, \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Cristal paramagnétique, admettant des paramètres tels que :

$$a : b : c = 0,740 : 1 : 0,493 \quad \beta = 106^\circ 51'$$

Ces valeurs, indiquées par KRISHNAN₍₂₅₎ sont légèrement différentes de celles indiquées par GROTH₍₁₈₎ qui sont :

$$a : b : c = 0,7360 : 1 : 0,4972 \quad \beta = 107^\circ 02'$$

Nous avons adopté les valeurs données par KRISHNAN₍₂₅₎, plus récentes que celles de GROTH₍₁₈₎.

La solution laisse déposer des faces $p(110)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$.

La fig. 40 montre quelques cristaux orientés. Le champ fait avec l'axe " C " un angle que nous avons mesuré $|\theta| = 12^\circ$.

Nous allons vérifier avec la formule (147) la valeur théorique de cet angle.

D'après KRISHNAN₍₂₅₎, les différences de susceptibilités moléculaires massiques ont pour valeur :

$$\chi_{1(M)} - \chi_{2(M)} = 8,7$$

$$\psi = -16^\circ$$

$$\chi_{1(M)} = 13.800$$

$$\chi_{1(M)} - \chi_{3(M)} = 6,0$$

On a $S - T > 0$. La solution à adopter sera donc de la forme
 $\theta = \xi \frac{\alpha}{2}$ avec $\xi = -1$.

En remplaçant les lettres par leur valeur, on trouve :

$$\theta = -11^\circ 56'$$

Cette valeur est en bon accord avec la mesure effectuée.
 C'est donc le signe - qu'il convient d'adopter.
 Angle de deux lignes neutres : $2\alpha = 42^\circ$.

Sulfate de zinc et d'ammonium $SO_4Zn, SO_4(NH_4)_2, 6 H_2O$.

Cristal diamagnétique, admettant des paramètres tels que :

$$a : b : c = 0,737 : 1 : 0,500 \quad \beta = 106^\circ 52'$$

Ces valeurs sont indiquées par Krishnan⁽²⁵⁾. Celles de Groth⁽¹⁸⁾ sont un peu différentes :

$$a : b : c = 0,7368 : 1 : 0,4997 \quad \beta = 106^\circ 52'$$

Les cristaux présentent leur face $b(010)$ et $(0\bar{1}0)$.

On mesure $\psi = +6^\circ$ en accord avec la valeur de Krishnan⁽²⁵⁾
 $\psi = +6^\circ$.

Angle de deux lignes neutres $2\alpha = 8^\circ$.

Différence des susceptibilités moléculaires massiques :

$$\chi_{1(M)} - \chi_{2(M)} = 1,2$$

$$\chi_{1(M)} - \chi_{3(M)} = 0,8$$

Anisotropie magnétique faible. Les cristaux s'orientent moins bien que ceux des préparations précédentes.

Sulfate de Magnésium et de Potassium $SO_4Mg, SO_4K_2, 6 H_2O$.

Cristal diamagnétique, admettant des paramètres tels que :

$$a : b : c = 0,741 : 1 : 0,499 \quad \beta = 104^\circ 43'$$

Les fig. 41 et 42 montrent que les cristaux sont bien formés, facilement mesurables et se présentent suivant leurs faces $p(110)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$. Les arêtes parallèles à l'axe "c" sont presque parallèles dans les deux orientations. Nous mesurons un angle $|\theta|$ qui est de l'ordre

de 1° et un angle β' de 98° .

La formule (154) donne $\beta' = 98^\circ 45'$. Krishnan⁽²⁵⁾ donne $\Psi = -2^\circ$ et pour les valeurs des différences des susceptibilités moléculaires massiques :

$$\chi_{1(M)} - \chi_{2(M)} = 1,2 \quad \chi_{1(M)} - \chi_{3(M)} = 0,7$$

$S-T < 0$ (diamagnétique). La formule (147) admet la solution $-\alpha$ et l'on calcule $\theta = -1^\circ 36'$. L'angle est bien de l'ordre $\frac{1}{2}$ de 1° . L'angle formé par deux lignes neutres est $2\alpha = 40^\circ$

Sulfate de Nickel et de Potassium $\text{SO}_4\text{Ni}, \text{SO}_4\text{K}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$.

Cristal paramagnétique, admettant des paramètres tels que :

$$a : b : c = 0,7379 : 1 : 0,5020 \quad \beta = 105^\circ$$

Les fig. 43 et 44 montrent que ces cristaux sont bien formés et se présentent suivant leurs faces $p(110)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$. On mesure $\beta' = 98^\circ$, $\theta = 17^\circ 30'$ Krishnan (20) a mesuré $\Psi = -12^\circ$ et

$$\chi_{1(M)} - \chi_{2(M)} = 158 \quad \chi_{1(M)} - \chi_{3(M)} = 155 \quad \chi_{m(M)} = 3970$$

Ici, comme dans le sel double de Ni et NH_4 précédemment étudié, l'axe OG₁ est pratiquement un axe⁴magnétique, le cristal pouvant être considéré comme presque uniaxe au point de vue magnétique. La formule (154) donne $\beta' = 98^\circ 50'$. $S-T > 0$ (paramagnétique) et la formule (147) donne $\theta = -7^\circ 07'$ valeur en bon accord avec les mesures. Angle des deux lignes neutres $2\alpha = 34^\circ$.

Sulfate de Zinc et de Potassium, $\text{SO}_4\text{Zn}, \text{SO}_4\text{K}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$.

Cristal diamagnétique, admettant des paramètres tels que :

$$a : b : c = 0,7413 : 1 : 0,5044 \quad \beta = 104^\circ 48'$$

Les faces présentées sont les faces $p(110)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$.

On mesure $\beta' = 98^\circ$. Calculé $\beta' = 98^\circ 45'$, en bon accord. (Voir fig. 45 et 46). θ mesuré : 5° . On ne possède pas les valeurs des susceptibilités magnétiques nous permettant de faire la vérification. Angle de deux lignes neutres $2\alpha = 16^\circ$

Sulfate de Cobalt et de Potassium, SO_4Co , SO_4K_2 , $6 \text{H}_2\text{O}$.

Cristal paramagnétique admettant des paramètres tels que :

$$a : b : c = 0,7404 : 1 : 0,5037 \quad \beta = 104^\circ 55'$$

Les fig. 47 et 48 montrent que nous obtenons des faces p(110) et leurs homologues. β' mesuré = 98° . β' calculé par la formule (154) : $98^\circ 48'$. On mesure $|\theta| = 10^\circ$. Krishnan⁽²⁰⁾ donne $\psi = -15^\circ 30'$ et :

$$\chi_{1(M)} - \chi_{2(M)} = 2552 \quad \chi_{1(M)} - \chi_{3(M)} = 1832 \quad \chi_{1(M)} = 11.450$$

On calcule $S - T > 0$ et $\theta = -11^\circ 16'$, en bon accord avec la valeur expérimentale. L'angle formé par les deux lignes neutres est $2\alpha = 50^\circ$.

Sulfate de Magnésium et d'Ammonium SO_4Mg , $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$.

Cristal diamagnétique, admettant des paramètres tels que :

$$a : b : c = 0,740 : 1 : 0,492 \quad \beta = 107^\circ 06'$$

Les faces présentées sont les faces p(110) et leurs homologues. La fig. 20 montre, qu'à première vue, on pourrait penser qu'il n'y a pas de double orientation. Au microscope polarisant, on mesure $|\theta| = 3^\circ$. Les constantes magnétiques ont pour valeur (25) : $\psi = -5^\circ$ et :

$$\chi_{1(M)} - \chi_{2(M)} = 1,1 \quad \chi_{1(M)} - \chi_{3(M)} = 0,6$$

On calcule $S - T < 0$ et $\theta = -4^\circ 09'$. Nous retrouverons ce corps plus loin quand nous étudierons les applications du procédé aux dosages.

Phosphate double de Sodium et d'Ammonium $\text{PO}_4\text{HNa}(\text{NH}_4)$, $4 \text{H}_2\text{O}$.

Nous mentionnons ce cristal diamagnétique parce qu'il s'oriente d'une manière remarquable dans le champ et fournit des préparations caractéristiques, permettant de le reconnaître (fig. 49).

Paramètres donnés par :

$$a : b : c = 2,8828 : 1 : 1,8616 \quad \beta = 99^\circ 18'$$

Même phénomène que pour le sulfate double de fer et d'ammonium : l'angle de deux lignes neutres vaut $2\alpha = 90^\circ$. Les deux directions de cristaux s'éteignent simultanément pour $\alpha = \pm 45^\circ$.

Les cristaux se présentent suivant les faces $p(110)$ et leurs homologues. On mesure $\beta' = 99^\circ$. β' calculé $98^\circ 47'$. On mesure $|\theta| = 55^\circ$.

Un phénomène de double orientation particulier : le cas du β -naphtol.

Le cas du β -naphtol mérite une étude particulière qui nous permettra de calculer l'angle ψ .

Le β -naphtol cristallise dans le mode holoédrique du système monoclinique. Les paramètres sont donnés par :

$$a : b : c = 1,3662 : 1 : 2,0300 \quad \beta = 119^\circ 48'$$

Le cristal se présente sous forme de tablettes losanges formées par la face $c(001)$, ces tablettes étant bordées par les faces (110) , $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$. Sur un cristal bien développé, on note les troncatures $q(011)$, et plus rarement $\zeta'(525)$ et $\zeta(525)$.

En l'absence de tout champ magnétique, une solution aqueuse sursaturée de β -naphtol laisse déposer des tablettes losanges formées par la face $c(001)$, (fig.50). En faisant cristalliser la préparation dans le champ, on obtient un faciès différent pour les cristaux, qui se présentent sous forme de bâtonnets dirigés suivant deux directions symétriques par rapport à celle du champ ⁽²⁶⁾ (fig.51). En regardant la préparation avec un fort grossissement, on voit que ces petits " bâtonnets " sont formés par les faces (001) vues par la tranche. Ces faces ne sont pas verticales, comme un premier examen nous l'avait fait croire : elles sont très légèrement inclinées sur la verticale. ⁽²⁷⁾ Deux hypothèses se présentent alors :

1°) Les cristaux reposent sur les faces $p(110)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(1\bar{1}0)$, (110) qui sont très peu développées, mais cependant visibles sur certaines préparations.

2°) Les faces (110) sont trop petites pour offrir une assise solide pour que le cristal se tienne en équilibre sur elles. Au contact de la lame-support, il se crée des faces fictives telles que les arêtes intersections de (001) et (110) (et leurs homologues) soient parallèles à la lame, et que la direction du champ soit suivant OG_1 .

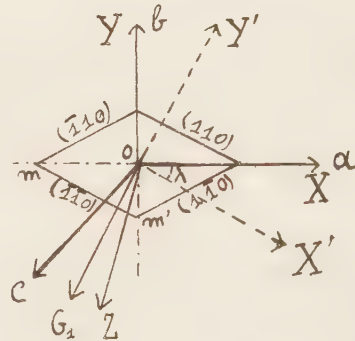
Notons que la direction de la susceptibilité maxima ne peut être dirigée que suivant OG_1 : elle ne peut pas être dirigée suivant l'axe "b" car on observerait alors des faces $c(001)$ ayant leur axe "b" parallèle au champ et on n'observerait pas de double orientation.

Nous allons examiner chacune de ces hypothèses et les comparer aux résultats expérimentaux obtenus.

Nous mesurons : angle des deux directions de bâtonnets : $2\varphi = 147^\circ 30'$
Mesures données par Krishnan(5) :

$$\chi_{1(M)} = -62,3 \quad \chi_{2(M)} = -148,3 \quad \chi_{3(M)} = -80,4 \quad \varphi = +9^\circ 24'$$

Traçons les trois axes $Oabc$ et $OXYZ$ définis précédemment et par O menons une parallèle OX' à l'intersection mm' des faces $c(001)$ et $p(\bar{1}\bar{1}0)$. OX' est parallèle au plan de la lame. Menons également OY' normal à OX' et situé dans le plan $c(001)$, comme OX' .



Première hypothèse : Le cristal repose sur les faces p . (par exemple $\bar{1}\bar{1}0$). La direction de susceptibilité maxima OG_1 , dans le plan p , fait avec Oc l'angle θ donné par la formule (147). Nous mesurons l'angle φ . On a :

$$\varphi = (\widehat{OG_1', OX'}) \quad \beta' = (\widehat{Oc, OX'}) \quad \theta = (\widehat{Oc, OG_1'})$$

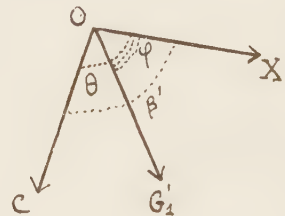
D'où : $\varphi = \beta' - \theta \quad (155)$

Posons :

$$(\widehat{OX, OX'}) = -\lambda \text{ défini par } \operatorname{tg} \lambda = \frac{b}{a} = \frac{1}{1,3662} \quad (156)$$

Nous avons les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{G_1'} &= \vec{Z} \sin(\beta - \varphi) + \vec{X} \cos(\beta - \varphi) & \vec{c} &= \vec{X} \cos \beta + \vec{Z} \sin \beta \\ \vec{X'} &= \vec{X} \cos \lambda - \vec{Y} \sin \lambda & \vec{Y'} &= \vec{X} \sin \lambda + \vec{Y} \cos \lambda \end{aligned} \quad (157)$$



Nous en tirons :

$$\vec{c} \cdot \vec{X}' = \cos \beta' = \cos \beta \cos \lambda \quad \text{d'où } \beta' = 113^\circ 38' (30'') \quad (158)$$

La formule (147) nous donne $S-T < 0$. Pour un corps diamagnétique, on en tire la solution $\theta = \alpha/2 = 10^\circ 41'$.

La formule (155) donne alors $\varphi = 113^\circ 38' - 10^\circ 41' = 102^\circ 57'$. Nous avons mesuré l'angle aigu $\varphi' = 180^\circ - \varphi = 77^\circ 03'$ d'où $2\varphi' = 154^\circ 06'$. Cet angle est plus grand que l'angle mesuré $2\varphi' = 147^\circ 30'$.

Seconde hypothèse : Le plan de la lame est le plan OG_1, OX' . Dans ces conditions, on mesure directement l'angle φ . Les expressions (157) donnent :

$$\vec{G}_1 \cdot \vec{X}' = \cos \varphi = \cos(\beta - \psi) \cos \lambda \quad (159)$$

On en tire : $\beta - \psi = 110^\circ 24'$. L'angle aigu φ' vaut $73^\circ 39'$ et $2\varphi' = 147^\circ 19'$. Cette valeur est en bon accord avec les mesures effectuées. Nous adopterons donc la seconde hypothèse. Il est alors possible de calculer l'angle ψ connaissant l'angle φ sans connaître les valeurs des susceptibilités. La formule (159) donne :

$$\cos(\beta - \psi) = \frac{\cos \varphi}{\cos \lambda}$$

Nous pouvons prendre pour φ la valeur de l'angle aigu $\varphi_1 = 73^\circ 45'$, ou la valeur de l'angle obtus $\varphi_2 = 180^\circ - \varphi_1 = 106^\circ 15'$.

Dans le premier cas, on obtient $\psi_1 = 50^\circ 06'$, et dans le second cas, on obtient $\psi_2 = 9^\circ 30'$. Les deux solutions sont symétriques par rapport à l'axe OZ . Il y a donc une indétermination pour ψ que l'on peut lever par un examen au microscope avec un fort grossissement : les faces p sont visibles (tranche de la tablette cristalline) et la direction de l'axe "c" avec le champ, qui n'est pas mesurable avec précision, nous indique que c'est la seconde solution qu'il convient d'adopter. Nous prendrons donc $\psi = +9^\circ 30'$, en bon accord avec la valeur donnée par KRISHNAN, $\psi = +9^\circ 24'$. Pour lever l'indétermination, il convient, après examen du cristal, de le faire tourner autour de OG_1 , jusqu'à ce que l'axe "b" soit vertical. On voit alors que ψ doit être petit.

Le plan de la face $c(001)$ est incliné d'un petit angle sur le plan vertical. Le plan horizontal contient OG_1 et mm' . Le plan du cristal contient mm' et OY' , normale à mm' . Le plan $X' = 0$ est normal au plan du cristal et à mm' . Nous chercherons donc son intersection avec le plan OG_1, OX' : le complément de l'angle formé par cette intersection et la droite OY' donnera l'inclinaison du cristal sur le plan vertical.

Le plan $X'=0$ a pour équation : $X \cos \lambda - Y \sin \lambda = 0$ (160)
 Le plan OG_1 , OK' a pour équation

$$\operatorname{tg} \lambda \operatorname{tg}(\beta - \psi) X + \operatorname{tg}(\beta - \psi) Y - \operatorname{tg} \lambda Z = 0 \quad (161)$$

L'intersection N admet alors pour équation :

$$\frac{X}{\sin \lambda} = \frac{Y}{\cos \lambda} = \frac{Z \sin}{\operatorname{tg}(\beta - \psi)} \quad (162)$$

Si δ désigne l'angle que OY' fait avec la verticale, on a
 $\sin \delta = \frac{Y}{ON}$
 Soit :

$$\sin \delta = \frac{\sin \lambda}{\sqrt{\sin^2 \lambda + \operatorname{tg}^2(\beta - \psi)}} \quad (163)$$

En prenant $\psi = 9^\circ 30'$, on calcule $\delta = 12^\circ 19'$. Cet petit angle nous permet de voir, sur certains clichés, la face (001) sous la forme d'un petit parallélogramme.

Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau ci-dessous :

Cristaux présentant des faces (010), (0 $\bar{1}$ 0).

Cristal	mesuré	d'après Krishnan
$SO_4Fe, 7 H_2O$	+ 21°	+ $21^\circ 30'$
$SO_4Co, 7 H_2O$	- 54°	- $54^\circ 30'$
$SO_4Co, SO_4(NH_4)_2, 6H_2O$	- 43°	- 43°
$SO_4Fe, SO_4(NH_4)_2, 6H_2O$	+ 54°	+ 54°
$SO_4Zn, SO_4(NH_4)_2, 6H_2O$	+ 6°	+ 6°
<u>Cas spécial</u>		
β - naphthol	+ $9^\circ 30'$	+ $9^\circ 24'$

Cristaux présentant des faces (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}10$), ($1\bar{1}0$)

Cristal		θ mesuré	θ calculé par la formule (147)
Type $\text{SO}_4\text{A}, \text{SO}_4\text{B}_2, 6\text{H}_2\text{O}$			
B= NH_4 ,	A = Ni	- 9°	- 8°24'
"	A = Mn	-12°	- 11°56'
"	A = Mg	- 3°	- 4°09'
B=K	A = Mg	- 1°	- 1°36'
"	A = Ni	- 7°30'	- 7°07'
"	A = Co	- 10°	- 11°16'

En résumé, nous pouvons conclure que la loi théorique d'orientation est suivie d'une manière assez rigoureuse pour les cristaux du type monoclinique holoèdre. Nous verrons ultérieurement qu'il n'en est pas toujours ainsi, et qu'il y a des cas où il faut s'écarter de la théorie classique.

VIII. CE QUE DEVIENT LE PHÉNOMÈNE DE LA DOUBLE ORIENTATION
CHEZ LES CRISTAUX MONOCLINIQUES DU TYPE HÉMIÈDRE
ÉNANTIOMORPHE.

Le phénomène pour les faces du type (pq0).

Voici comment je propose d'étudier le phénomène pour les faces du type (pq0).

Un cristal monoclinique hémiedre énantiomorphe admet l'axe binaire pour seul élément de symétrie. Ce cristal ne possédant pas de centre de symétrie, à toute face (pq0) ne correspondra pas une face opposée identique ($\bar{p}\bar{q}0$) et à toute face ($\bar{p}\bar{q}0$) ne correspondra pas une face opposée identique (pq0). Les seuls groupes de faces identiques pouvant exister sont constitués par les faces se correspondant par rotation de 180° autour de l'axe binaire, soit le groupe G_1 (pq0), ($\bar{p}\bar{q}0$) d'une part, et le groupe G_2 ($\bar{p}\bar{q}0$), (pq0) d'autre part. Chacun de ces groupes est caractérisé par un faciès particulier.

On voit que les faces d'un même groupe ne peuvent pas présenter de double orientation entre elles, puisque les coefficients q sont de même signe dans chaque groupe. Les faces du groupe G_1 se placeront dans le champ de manière à ce que la direction de l'axe "c" fasse, par exemple, un angle θ avec la direction du champ, et les faces du groupe G_2 se placeront de manière à ce que la direction de l'axe "c" fasse un angle $-\theta$ avec celle du champ. Les faces des groupes G_1 et G_2 étant différentes ne seront pas superposables par une rotation de 180° autour de la direction du champ (confondue avec celle de la susceptibilité maxima) : on repèrera deux directions orientées de faciès différent, dont les axes "c" sont seuls symétriques par rapport au champ. On ne peut pas dire qu'il y ait là une double orientation au sens où nous l'avons défini.

Si l'un des groupes de faces manque, on n'observera qu'une direction orientée, l'axe "c" faisant un angle θ avec le champ.

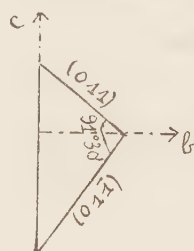
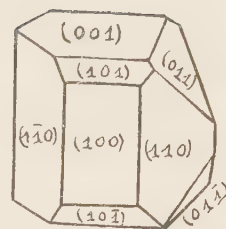
Je me suis proposé d'étudier le phénomène sur le cristal d'acide tartrique droit, qui appartient au système monoclinique, type hémiedre énantiomorphe.

Orientation des microcristaux d'acide tartrique droit.

Ce cristal diamagnétique admet des paramètres tels que :

$$a : b : c = 1,2747 : 1 : 1,0266 \quad \beta = 100^\circ 17'$$

En l'absence de tout champ magnétique, une solution sursaturée d'acide tartrique droit laisse déposer des cristaux affectant la forme d'un triangle isocèle presque rectangle⁽²⁸⁾ : (fig. 52) : l'angle, qui semble droit à première vue a été trouvé égal à 91° . Ce faciès est formé par l'intersection du cristal par un plan parallèle au plan (100) et passant par l'axe "b". Les deux côtés égaux sont formés par l'intersection de ce plan par ceux des faces (011) et (01 $\bar{1}$) et le côté opposé à l'angle de 91° est formé par l'intersection des faces (110) et ($\bar{1}\bar{1}0$)⁽²⁹⁾. Cet angle obtus φ' est donné par l'expression :



$$\operatorname{tg} \frac{\varphi'}{2} = \frac{c}{b} = 1,0266 \quad \text{d'où} \quad \varphi' = 91^\circ 30'$$

Le côté opposé à l'angle φ' est donc parallèle à l'axe "c". Si l'on fait cristalliser la solution en présence du champ magnétique on observe des bâtonnets comme pour le β -naphtol, mais avec une différence essentielle (fig. 53) : les bâtonnets sont très nombreux suivant l'une des directions, et presque inexistants suivant l'autre. La susceptibilité maxima n'est pas dirigée suivant Ob, sinon le champ serait bissectrice de l'angle φ' et le faciès obtenu serait le même que celui observé sans champ. Elle est donc dirigée suivant OG_1 .

Les bâtonnets sont formés par le triangle précédent vu par la tranche. Il s'agit donc de faces fictives (010), (0 $\bar{1}$ 0).

L'examen montre que le côté opposé à l'angle φ' repose sur la lame : dans ces conditions, il est possible de mesurer l'angle φ , le cristal ayant son faciès situé dans le plan Obc. L'angle du bâtonnet et du champ vaut 72° . En examinant la position des axes, on en déduit $\varphi = -72^\circ$. La seconde position, qui devrait exister, exigerait que le triangle repose sur la lame par le sommet de l'angle φ' . Cette position est instable, d'où l'inexistence à peu près totale des cristaux suivant la seconde direction.

On observe cependant, sur certaines préparations, des cristaux suivant la seconde direction : sous l'influence des forces de capillarité, ces cristaux ont basculé autour de leur sommet : la fig. 54 montre des cristaux bien formés qui, après avoir basculé, se sont fixés sur les faces du type (110), en voie de formation, d'où leur inclinaison. Le côté opposé

à l'angle φ' est sensiblement symétrique de la direction des bâtonnets, par rapport au champ. Sur la fig.55, les cristaux étant réduits au triangle, ont basculé d'une manière identique à ceux précédemment décrits, mais, cette fois, le plan du triangle s'est appliqué sur la lame, et le côté opposé à l'angle φ' est symétrique de la direction des bâtonnets par rapport au champ. Ces cas sont d'ailleurs très peu fréquents : lorsque les " triangles " se sont développés au point de devenir un cristal reconnaissable par ses facettes (fig.56), les lois classiques de l'orientation interviennent et le côté opposé à l'angle φ' (normal à l'axe "b") se place parallèlement au champ.

Les phénomènes, pour ce cristal hélièdre énantio-morphe, se passent donc comme la théorie le laissait prévoir, à savoir que, si la face opposée fait défaut, une seule des orientations se produit.

Dans le cas d'acide tartrique gauche, les phénomènes de symétrie montrent que les bâtonnets seraient dirigés suivant l'autre direction, qui manque pour l'acide tartrique droit.

IX. UN PHENOMENE DE DOUBLE ORIENTATION PARTICULIER CHEZ LE CRISTAL TRICLINIQUE $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

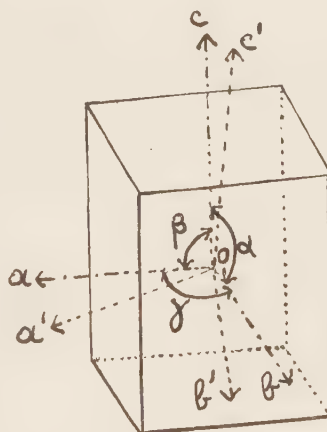
Avant d'étudier le phénomène très particulier qui a lieu pour le cristal de $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, nous allons établir quelques formules relatives à certains changements d'axes chez les cristaux tricliniques, formules qui nous sont indispensables pour mener à bonne fin le calcul théorique que nous nous proposons d'entreprendre.

Les axes chez les cristaux tricliniques.

Le solide primitif est un prisme triclinique. Les axes obliques que nous adoptons dans ce système sont constitués par des parallèles aux arêtes du prisme triclinique. Ce système Oabc d'axes obliques est défini par les angles (22) :

$$\widehat{\text{Ob}, \text{Oc}} = \alpha \quad \widehat{\text{Oc}, \text{Oa}} = \beta \quad \widehat{\text{Oa}, \text{Ob}} = \gamma \quad (164)$$

Les cristaux étant représentés en projection stéréographique, on adopte un autre système d'axes constitué par les normales aux trois faces du parallélépipède triclinique ces normales étant dirigées du même côté que la troisième arête à laquelle elles ne sont pas perpendiculaires : autrement dit, le second système adopté, $\text{Oa}'\text{b}'\text{c}'$ est constitué par le trièdre supplémentaire au trièdre Oabc.



Nous poserons, par analogie :

$$\widehat{\text{Ob}', \text{Oc}'} = \alpha' \quad \widehat{\text{Oc}', \text{Oa}'} = \beta' \quad \widehat{\text{Oa}', \text{Ob}'} = \gamma' \quad (165)$$

Entre les vecteurs unitaires $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \vec{a}', \vec{b}'$, $\vec{c}'$, existent les relations fondamentales suivantes :

$$\begin{array}{lll} \vec{b} \cdot \vec{c} = \cos \alpha & \vec{a} \cdot \vec{c}' = 0 & \vec{a} \wedge \vec{b} = c' \sin \gamma \\ \vec{c} \cdot \vec{a} = \cos \beta & \vec{a} \cdot \vec{b}' = 0 & \vec{b} \wedge \vec{c} = a' \sin \alpha \\ \vec{a} \cdot \vec{b} = \cos \gamma & \vec{b} \cdot \vec{a}' = 0 & \vec{c} \wedge \vec{a} = b' \sin \beta \\ \vec{b}' \cdot \vec{c}' = \cos \alpha' & \vec{b} \cdot \vec{c}' = 0 & \vec{a}' \wedge \vec{b}' = c \sin \gamma' \\ \vec{c}' \cdot \vec{a}' = \cos \beta' & \vec{c} \cdot \vec{a}' = 0 & \vec{b}' \wedge \vec{c}' = a \sin \alpha' \\ \vec{a}' \cdot \vec{b}' = \cos \gamma' & \vec{c} \cdot \vec{b}' = 0 & \vec{c}' \wedge \vec{a}' = b \sin \beta' \end{array} \quad (166)$$

De ces relations, on déduit les expressions :

$$\vec{a} \wedge (\vec{a}' \wedge \vec{b}') = (\vec{a} \cdot \vec{b}') \vec{a}' - (\vec{a} \cdot \vec{a}') \vec{b}' = \vec{a} \wedge \vec{c}' \sin \gamma' = - \vec{b}' \sin \beta \sin \gamma'$$

et d'autres analogues par permutation circulaire, qui nous donnent immédiatement les relations fondamentales :

$$\cos \widehat{aa'} = \vec{a} \cdot \vec{a'} = \sin \beta \sin \gamma'; \quad \cos \widehat{bb'} = \vec{b} \cdot \vec{b'} = \sin \gamma \sin \alpha'; \quad \cos \widehat{cc'} = \vec{c} \cdot \vec{c'} = \sin \alpha \sin \beta' \quad (167)$$

Changement de système d'axes.

J'ai établi les formules qui suivent, utiles pour les calculs relatifs aux cristaux du système triclinique.

→ Les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, s'expriment en fonction des vecteurs a', b', c' , par des expressions de la forme :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= L'a' + M'b' + N'c' \\ \vec{b} &= P'a' + Q'b' + R'c' \\ \vec{c} &= S'a' + T'b' + V'c' \end{aligned} \quad (168)$$

En multipliant scalairement chacun de ces vecteurs successivement par les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, nous faisons apparaître les expressions (166) et (167) qui nous conduisent aux expressions :

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \frac{1}{\sin \beta \sin \gamma'} \vec{a'} + \frac{\cos \gamma}{\sin \gamma \sin \alpha'} \vec{b'} + \frac{\cos \beta}{\sin \alpha \sin \beta'} \vec{c'} \\ \vec{b} &= \frac{\cos \gamma}{\sin \beta \sin \gamma'} \vec{a'} + \frac{1}{\sin \gamma \sin \alpha'} \vec{b'} + \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha \sin \beta'} \vec{c'} \\ \vec{c} &= \frac{\cos \beta}{\sin \beta \sin \gamma'} \vec{a'} + \frac{\cos \alpha}{\sin \gamma \sin \alpha'} \vec{b'} + \frac{1}{\sin \alpha \sin \beta'} \vec{c'} \end{aligned} \quad (169)$$

Inversement, pour exprimer les vecteurs $\vec{a'}, \vec{b'}, \vec{c'}$, en fonction des vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, il suffit de remplacer $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, par $\vec{a'}, \vec{b'}, \vec{c'}$, et les numérateurs $\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$, par $\cos \alpha', \cos \beta', \cos \gamma'$, en conservant les mêmes dénominateurs, qui ne sont autres que $\vec{a} \cdot \vec{a'}, \vec{b} \cdot \vec{b'}, \vec{c} \cdot \vec{c'}$.

→ Considérons maintenant un axe portant le vecteur unitaire $\vec{u}$ et faisant les angles λ', μ', ν' , avec les axes Oa', Ob', Oc' . Nous nous proposons de calculer les angles λ, μ, ν , que fait ce vecteur $\vec{u}$ avec les axes Oa, Ob, Oc . Nous avons les expressions :

$$\vec{u} \cdot \vec{a} = \cos \lambda \quad \vec{u} \cdot \vec{b} = \cos \mu \quad \vec{u} \cdot \vec{c} = \cos \nu \quad \vec{u} \cdot \vec{a}' = \cos \lambda' \quad \vec{u} \cdot \vec{b}' = \cos \mu' \quad \vec{u} \cdot \vec{c}' = \cos \nu' \quad (170)$$

En multipliant scalairement les expressions (169) par $\vec{u}$ nous avons les formules :

$$\begin{aligned} \cos \lambda &= \frac{1}{\sin \beta \sin \gamma'} \cos \lambda' + \frac{\cos \delta}{\sin \gamma \sin \alpha'} \cos \mu' + \frac{\cos \beta}{\sin \alpha \sin \beta'} \cos \nu' \\ \cos \mu &= \frac{\cos \delta}{\sin \beta \sin \gamma'} \cos \lambda' + \frac{1}{\sin \gamma \sin \alpha'} \cos \mu' + \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha \sin \beta'} \cos \nu' \\ \cos \nu &= \frac{\cos \beta}{\sin \beta \sin \gamma'} \cos \lambda' + \frac{\cos \alpha}{\sin \gamma \sin \alpha'} \cos \mu' + \frac{1}{\sin \alpha \sin \beta'} \cos \nu' \end{aligned} \quad (171)$$

Nous utiliserons ces formules (171) par la suite.

Le phénomène de la double orientation chez le cristal $\text{SO}_4\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$.

Le sulfate de cuivre ordinaire, cristallise avec 5 H_2O dans le système triclinique, type holoèdre : il n'admet que le centre C pour seul élément de symétrie : à chaque face qui apparaît sur le cristal, correspond donc une face opposée : l'ellipsoïde d'orientation inverse étant situé d'une manière quelconque dans le cristal, ce dernier peut présenter théoriquement la double orientation pour toutes ses faces.

Ce cristal a été étudié par Groth⁽¹⁸⁾ et Tutton⁽³⁰⁾. Nous adoptons pour les paramètres les valeurs données par ce dernier auteur :

$$a : b : c = 0,5715 : 1 : 0,5575$$

$$\alpha = 82^\circ 16' \quad \beta = 107^\circ 26' \quad \gamma = 102^\circ 40'$$

Si nous faisons cristalliser une solution sursaturée de sulfate de cuivre en présence du champ magnétique, nous obtenons effectivement le phénomène de la double orientation : le cristal se présente sous la forme de faces p(110) et de faces p'(110). Pour les faces p, l'angle formé par le champ et l'axe "c" du cristal est de 70° et pour les faces p' de 72° . (fig.30).

Si nous suspendons le cristal par un fil dans le champ, de manière à ce que le plan (110) soit horizontal, l'axe "c" se place à 44° du champ. Il y a donc là un désaccord : le cristal, orienté sur la lame de verre ne suit pas les lois classiques que nous avons établies et observées jusqu'à maintenant. La " loi de l'ellipsoïde " se trouve en défaut.

De même, si nous suspendons le cristal par un fil pour que la face (110) (opposée à $\bar{1}\bar{1}0$) soit horizontale, l'axe "c" se place à 90° du champ. Or, nous mesurons sur la lame un angle de 72° . Le désaccord subsiste.

KRISHNAN^(31,32,33) a calculé la position de l'axe de susceptibilité magnétique maxima pour ce cristal : en utilisant ses résultats, on pourrait montrer que les projections de cet axe respectivement sur les faces (110) et ($\bar{1}\bar{1}0$), les mieux développées du cristal, font avec l'axe "c" des angles de même ordre de grandeur que ceux faits par l'axe "c" et la direction du champ : la direction du champ magnétique dans la face appliquée sur le support est la projection normale à la lame support de l'axe de perméabilité magnétique maxima. Partant de nos angles expérimentaux, nous allons effectuer le calcul en sens inverse, et chercher la position de cet axe de susceptibilité maxima.

Nous avons vu au chapitre IV comment on pouvait envisager la décomposition du phénomène d'orientation : la première phase reste inchangée. La deuxième phase (b) peut être précisée dans sa décomposition : désignons par $\vec{n}$ la normale au support, et $\vec{n}'$, comme précédemment, celle de la face (pqr). La position finale exige que $\vec{n}$ et $\vec{n}'$ soient confondues. Raisonnons sur la face (110), par exemple, en faisant l'hypothèse suivante : au moment où le cristal arrive sur le support, il reçoit un léger choc qui a pour objet de le faire pivoter autour de Δ . Au moment où $\vec{n}$ et $\vec{n}'$ se trouvent dans le plan vertical, la pesanteur applique (110) sur le support. Pour occuper cette position, le cristal subit une rotation autour de la normale $\vec{n}''$ au plan ($\vec{n}, \vec{n}'$) jusqu'à ce que (110) soit appliquée sur la lame : tout se passe donc comme si la direction de perméabilité maxima Δ pivotait autour de $\vec{n}''$: Δ se projette normalement sur le plan de la lame, suivant Δ' parallèle à H. Les forces d'adhésion cristal-support deviennent suffisamment intenses pour empêcher la rotation autour de $\vec{n}'$ de se produire (on constate effectivement que les cristaux de $\text{SO}_4\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$ adhèrent fortement à la lame de verre). En faisant l'hypothèse ci-dessus, on voit que la direction du champ magnétique dans la face appliquée sur le support est la projection normale sur la lame support de l'axe de perméabilité magnétique maxima.

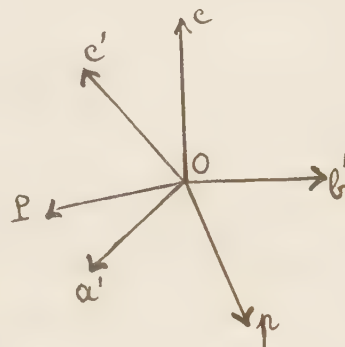
Pour effectuer les calculs, nous admettons donc cette proposition qui confirmera les résultats de Krishnan et de ses collaborateurs.

Dans le cours des calculs, nous utiliserons le trièdre $Oa'b'c'$. Les axes sont les normales des faces correspondantes. Ceci nous permet d'utiliser les résultats établis par Tutton⁽³⁰⁾ :

$$\begin{aligned} \widehat{a'b'c'} &= 94^\circ 15' & \widehat{p'a'c'} &= 73^\circ 47' & \widehat{\gamma'a'b'} &= 79^\circ 06' & \widehat{pp'} &= 57^\circ 09' \\ \widehat{b'p} &= 53^\circ 02' & \widehat{pa'} &= 26^\circ 04' & \widehat{a'p'} &= 31^\circ 05' & \widehat{pc'} &= 78^\circ 48' \end{aligned}$$

Les formules (167) nous permettent de calculer $\widehat{cc'} = 17^\circ 56'$

Pour effectuer les calculs, nous adopterons les trois axes rectangulaires suivants : l'axe cristallographique "c", que nous repèrons sur les clichés, l'axe Op, formé par la normale à la face p, (donc perpendiculaire à "c", comme appartenant à la zone a' et b' du cristal) et l'axe OP normal aux deux autres, donc situé dans la face p.



Désignons enfin par $\vec{u}$ le vecteur unitaire porté par l'axe de susceptibilité magnétique maxima du cristal. En utilisant le système d'axes rectangulaires OpPc, nous pouvons poser :

$$\vec{u} = x \vec{p} + y \vec{P} + z \vec{c} \quad (172)$$

$\vec{p}, \vec{P}, \vec{c}$, étant les vecteurs unitaires portés sur les axes. x, y, z , étant trois composantes à calculer et liées par la relation :

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1 \quad (173)$$

Désignons par λ', μ', ν' les angles formés par $\vec{u}$ et les axes Oa', Ob', Oc' . Nous avons :

$$\vec{u} \cdot \vec{a'} = \cos \lambda' \quad \vec{u} \cdot \vec{b'} = \cos \mu' \quad \vec{u} \cdot \vec{c'} = \cos \nu' \quad (174)$$

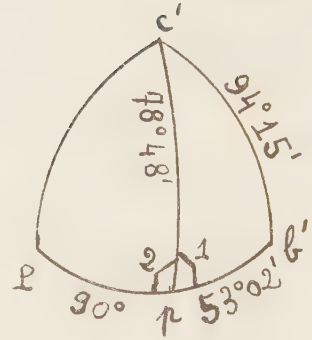
En prenant les axes comme ils sont indiqués sur la figure, on a :

$$\cos \widehat{Pa'} = \sin \widehat{pa'} \quad \cos \widehat{Pb'} = - \sin \widehat{pb'} \quad (175)$$

En multipliant scalairement le vecteur $\vec{u}$ (172) successivement par les vecteurs $\vec{a'}, \vec{b'}, \vec{c'}$, on obtient les relations :

$$\begin{aligned} \cos \lambda' &= x \cos \widehat{pa'} + y \sin \widehat{pa'} \\ \cos \mu' &= x \cos \widehat{pb'} - y \sin \widehat{pb'} \\ \cos \nu' &= x \cos \widehat{pc'} + y \cos \widehat{Pc'} + z \cos \widehat{cc'} \end{aligned} \quad (176)$$

Il nous faut calculer $\widehat{Pc'}$.
 Pour cela, considérons les deux triangles sphériques $c'b'p$ et $c'pP$. Dans le triangle $c'b'p$, nous avons :
 $\widehat{c'b'} = 94^\circ 15'$ $\widehat{b'p} = 53^\circ 02'$ $\widehat{pc'} = 78^\circ 48'$.
 Nous en tirons $\widehat{p_1} = 104^\circ 05' 50''$, d'où
 $\widehat{p_2} = 180^\circ - \widehat{p_1} = 75^\circ 54' 10''$.



Le triangle $c'pP$ ($\widehat{pP} = 90^\circ$)
 donne : $\cos \widehat{Pc'} = \sin \widehat{pc'} \cos \widehat{p_2}$
 d'où $\widehat{Pc'} = 76^\circ 10'$.

Pour calculer x, y, z , nous utiliserons les deux orientations visibles sur la fig. 30 : sur l'une, le cristal repose sur les faces p , et sur l'autre sur les faces p' .

Désignons par $\vec{u}_p$ la projection de $\vec{u}$ sur la face p .

On a :

$$\vec{u}_p = y \vec{P} + z \vec{c} \quad (177) \quad \text{et} \quad \vec{u}_p \cdot \vec{c} = \sqrt{y^2 + z^2} \cos \theta_p = z \quad (178)$$

en désignant par θ l'angle fait par la projection de la direction de la susceptibilité magnétique maxima sur la face p et l'axe " c ". Cet angle est mesuré sur la figure. En respectant le sens des axes, cet angle est inférieur à 90° . Nous le mesurons égal à 70° . De l'expression (178) on déduit alors :

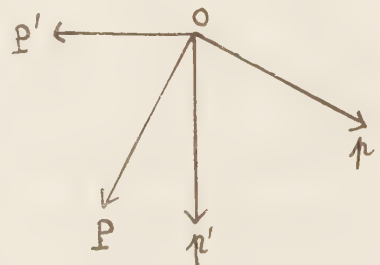
$$\operatorname{tg} \theta_p = \frac{y}{z} \quad (179)$$

θ étant inférieur à 90° , il faut $\frac{y}{z} > 0$, c'est-à-dire y et z de même signe.

Considérons maintenant la face p' . Entre les vecteurs unitaires on a les relations :

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \vec{p'} \cos \widehat{pp'} - \vec{P'} \sin \widehat{pp'} \\ \vec{P} &= \vec{p'} \sin \widehat{pp'} + \vec{P'} \cos \widehat{pp'} \end{aligned} \quad (180)$$

$\vec{P'}$ est normal à " c " et à $\vec{p'}$, donc situé dans la face p' .



En portant les expressions (180) dans (172), on obtient :

$$\vec{u} = \vec{p'}(x \cos \widehat{pp'} + y \sin \widehat{pp'}) + \vec{P'}(y \cos \widehat{pp'} - x \sin \widehat{pp'}) + z \vec{c} \quad (181)$$

La projection $\vec{u}_p$ de $\vec{u}$ sur le plan p' est alors :

$$\vec{u}_p = \vec{P'}(y \cos \widehat{pp'} - x \sin \widehat{pp'}) + z \vec{c} \quad (182)$$

On en tire l'angle $\theta_{p'}$:

$$\vec{u}_{p'} \cdot \vec{c} = \sqrt{(y \cos \widehat{pp'} - x \sin \widehat{pp'})^2 + z^2} \cos \theta_{p'} = z \quad (183)$$

D'où, en tenant compte de (179) :

$$\operatorname{tg} \theta_{p'} = \operatorname{tg} \theta_p \cos \widehat{pp'} - \frac{x}{z} \sin \widehat{pp'} \quad (184)$$

On a $\theta_p = 70^\circ$ et $\theta_{p'} = 72^\circ$. On voit que x et z doivent être de signes contraires, donc x et y également.

Prenons alors $z < 0$, $y < 0$ et $x > 0$. Si l'on changeait les signes, on obtiendrait le vecteur opposé à $\vec{u}$.

Nous avons donc à résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{x}{z} = \frac{\operatorname{tg} \theta_p \cos \widehat{pp'} - \operatorname{tg} \theta_{p'}}{\sin \widehat{pp'}} \\ \frac{y}{z} = \operatorname{tg} \theta_p & (z < 0, y < 0, x > 0) \\ \left(\frac{x}{z}\right)^2 + \left(\frac{y}{z}\right)^2 + 1 = \frac{1}{z^2} \end{cases} \quad (185)$$

On porte les deux premières équations dans la dernière pour en tirer la valeur de z . La valeur de x et y s'obtiennent alors immédiatement.

En prenant pour θ_p et $\theta_{p'}$, respectivement les valeurs mesurées 70° et 72° , on obtient :

$$x = 0,54278 \quad y = -0,78926 \quad z = -0,28727$$

Les formules (176) donnent alors

$$\lambda' = 81^\circ 54' 32'' \quad \mu' = 16^\circ 51' 50'' \quad \nu' = 110^\circ 52' 22''.$$

Les formules (171) nous donnent les angles formés par $\vec{u}$ et les axes cristallographiques "a", "b", "c"; on obtient :

$$\lambda = 87^\circ 20' \quad \mu = 25^\circ 49' \quad \nu = 106^\circ 41'$$

En nous bornant au degré comme précision, nous adopterons :

$$\lambda = 87^\circ \quad \mu = 26^\circ \quad \nu = 107^\circ$$

Le tableau ci-dessous compare nos résultats à ceux obtenus par Krishnan (31, 32, 33) et par la théorie :

	λ	μ	ν
Notre hypothèse	87°	26°	107°
D'après Krishnan	80°	27°	103°
Théorie	85°	22°	100°

Les résultats sont concordants et nous permettent de vérifier notre hypothèse : dans notre cas, il n'est point utile de connaître les valeurs des susceptibilités magnétiques principales pour effectuer le calcul.

X. ETUDE DE QUELQUES CORPS SOLUBLES DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES. INFLUENCE DU SOLVANT.

Corps insolubles dans l'eau.

Les études qui ont été faites dans les chapitres précédents avaient trait aux corps solubles dans l'eau. Pour les corps insolubles dans l'eau, on peut se demander si les phénomènes d'orientation peuvent se produire en utilisant un solvant organique.

Pour les corps insolubles dans l'eau et les solvants organiques comme le sulfate de baryum, les essais qui ont été faits, en mettant les microcristaux en suspension dans divers liquides ne sont pas concluants. L'étude des liqueurs mixtes montre, en effet, que ces suspensions de microcristaux s'orientent dans le champ, mais, par dépôt sur une lame, les cristaux sont très perturbés, et les préparations ne peuvent pas fournir de renseignements utiles.

Les cristaux solubles dans les solvants organiques fournissent, par contre, de très belles préparations, mais la nature du solvant intervient pour la "qualité" de la préparation, comme le montrent les expériences que j'ai faites.

Benzophénone en solution dans divers solvants organiques.

La benzophénone, de formule $C_6H_5-CO-C_6H_5$, cristallise dans le système orthorhombique, classe holoèdre. Les paramètres ont des valeurs telles que :

$$a : b : c = 0,8511 : 1 : 0,6644$$

Les faces (110) du cristal sont bien développées; on remarque les troncatures $q(011)$ et $r(101)$. L'angle formé par l'axe "c" et les troncatures, dans la face (110), est donné par :

$$\cos \mu = \frac{c}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}$$

On calcule $\mu = 63^\circ 10'$.

Solvant : alcool

Les figures 57 et 58 montrent que l'on obtient des cristaux géométriquement bien définis. On mesure $\mu = 63^\circ$. L'axe "c" est normal au champ.

Solvant : tétrachlorure de carbone.

La fig.59 montre que les cristaux sont géométriquement bien définis. On observe des faces p(110) et des faces c(001) qui n'apparaissent pas avec l'alcool. La petite diagonale du losange étant dirigée suivant le champ, les paramètres nous montrent que c'est l'axe "a" qui est dirigé suivant le champ. On en conclut donc $\chi_a > \chi_b$ (les susceptibilités sont négatives).

Solvant : Benzène.

La fig.60 montre que les cristaux n'ont aucune forme géométrique bien déterminée. Ils ont un aspect filiforme, sont hérissés de petites aiguilles, et s'orientent mal : le benzène, en s'évaporant forme des tourbillons qui déplacent les cristaux : Aucune mesure n'est possible sur le cliché, c'est un solvant à écarter.

Solvant : Acétone.

La fig. 61 montre que les cristaux sont bien définis géométriquement, mais ont tendance à s'allonger dans le sens normal au champ ; c'est-à-dire suivant l'axe " c " du cristal. On voit même des cristaux qui s'allongent comme une aiguille dans la direction de l'axe "c".

Chaque solvant présente donc des caractères particuliers. Le plus intéressant est le tétrachlorure de carbone, car il fait apparaître des faces (001) qui vont nous permettre de connaître la direction de susceptibilité maxima du cristal.

Par un calcul analogue à ceux faits précédemment, on verra que l'ellipse d'orientation inverse, dans la face (110) d'un cristal orthorhombique a pour équation :

$$(g_a a^2 + g_b b^2) N^2 + g_c (a^2 + b^2) C^2 = a^2 + b^2 \quad (186)$$

C est la coordonnée parallèle à l'axe "c", et N la direction normale à "c" dans la face (110).

Le cristal s'orientant de manière à ce que le champ soit normal à l'axe "c" dans la face (110), on a :

$$g_a a^2 + g_b b^2 > g_c (a^2 + b^2) \quad (187)$$

Ou bien : $(g_a - g_b) a^2 > (a^2 + b^2) (g_c - g_b)$

Nous avons vu que $\chi_a - \chi_b > 0$ et en confondant χ et g , que l'on peut considérer comme équivalents pour un corps diamagnétique, $g_a - g_b > 0$. L'inégalité peut alors s'écrire :

$$\frac{g_c - g_b}{g_a - g_b} < \frac{1 - b^2}{a^2 + b^2} \quad (188)$$

Donc, a fortiori :

$$\frac{g_c - g_b}{g_a - g_b} < 1 \quad (189)$$

On en déduit :

$$g_a - g_c > 0 \quad (190) \quad \text{avec} \quad g_a - g_b > 0$$

La direction de susceptibilité maxima est donc dirigée suivant l'axe " a ". Voici d'ailleurs les valeurs des susceptibilités moléculaires massiques, d'après Krishnan (5) :

$$\chi_a = - 88,0 \quad \chi_b = - 88,6 \quad \chi_c = - 149,3$$

Etude de quelques corps en solution dans l'alcool.

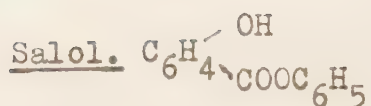
Camphoquinone : $C_8H_{14} \begin{matrix} \nearrow CO \\ \searrow CO \end{matrix}$

La fig.62 montre que les cristaux obtenus sont maclés, mal définis géométriquement, et pas très bien orientés. Les cristaux de camphoquinone, par évaporation de l'alcool, se déposent suivant des cercles concentriques. Les cristaux orientés se trouvent entre ces cercles.

Au point de vue cristallographique, il existe une modification métastable monoclinique et une modification stable orthorhombique.

Nitronaphtalène- α

La fig. 63 montre des stries perpendiculaires au champ, plutôt que des cristaux géométriquement définis. D'ailleurs, les cristaux deviennent opaques au contact de l'air et au bout de très peu de temps, il n'est plus possible de faire des observations. Nous ne mentionnons ce corps que pour l'aspect curieux de sa préparation.



Ce cristal diamagnétique est orthorhombique. Les paramètres ont des valeurs telles que :

$$a : b : c = 0,9684 : 1 : 0,6971$$

Les cristaux se déposent sous forme de tablettes losanges formées par les faces $b(010)$ bordées par les troncatures $o(111)$. La face $a(100)$ borde également le cristal.

La fig.64 montre ces tablettes losanges, qui ont une grande surface. L'angle obtus mesuré vaut $\gamma = 108^\circ$. On le calcule par l'expression :

$$\text{tg } \frac{\gamma}{2} = \frac{a}{c} = \frac{0,9684}{0,6971} \quad \text{d'où } \gamma = 108^\circ 30'$$

L'axe "a", se trouvant dans l'angle aigu, est parallèle à la direction du champ. On en déduit :

$$\chi_a > \chi_c$$

Lorsque les tablettes (010) n'ont pas le temps de se développer, le cristal prend une autre orientation : la fig. 65 montre des bâtonnets bordés par des troncatures. Ce sont les faces $a(100)$. Le champ est dirigé suivant l'axe "b" :

$\chi_b > \chi_c$. La forme normale du cristal sans le champ étant les tablettes (010) , nous pouvons en conclure que la direction de susceptibilité maxima du cristal est dirigée suivant l'axe "b".

Voici les valeurs des susceptibilités moléculaires massiques d'après Krishnan⁽⁵⁾ :

$$\chi_a = -121,1 \quad \chi_b = -90,8 \quad \chi_c = -152,6$$

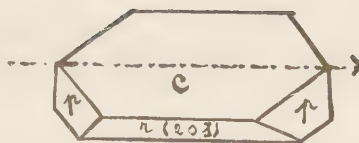
La susceptibilité maxima est bien dirigée suivant l'axe "b".

Naphtalène

Cristal diamagnétique appartenant au système monoclinique. Les paramètres ont des valeurs telles que :

$$a : b : c = 1,3777 : 1 : 1,4364 \quad \beta = 122^\circ 49'$$

Ce sont des faces $c(001)$ qui apparaissent, bordées par des faces $p(110)$ (fig.66). L'axe "b" se trouve à l'intérieur de l'angle obtus, égal à 108° . On calcule cet angle φ par l'expression :



$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{a}{b} = 1,3777 \text{ d'où } \varphi = 108^\circ 02'$$

L'axe "b" est donc parallèle au champ. Il y a donc indétermination sur la direction de la susceptibilité maxima. Vérifions alors d'après les données fournies par Krishnan (5) notre résultat. On a :

$$\chi_1 - \chi_2 = 122 \quad \chi_1 - \chi_3 = 29,3 \quad \psi = + 12^\circ$$

$$\sin(\beta - \psi) = \sin 69^\circ 11' = 0,9347 \quad (g_1 - g_3)^{\frac{1}{2}} (g_1 - g_2)^{-\frac{1}{2}} = 0,490$$

Le tableau montre alors que l'axe "b" doit être dirigé suivant le champ. C'est ce que nous observons.

Orientation du naphthalène par sublimation.

L'on sait que le naphthalène se sublime facilement. Si les vapeurs se déposent sur une lame de verre située dans le champ, on observe un dépôt cristallin orienté, qui s'éteint parfaitement entre nicols croisés, lorsque la direction du champ coïncide avec la direction de référence. Les fig. 67 et 68 montrent ce dépôt à l'extinction et à 45° de la direction de référence. L'on ne distingue pas de formes cristallines permettant d'effectuer des mesures.

Notons, en passant, que les fumées d'oxyde de fer déposées sur une lame dans le champ, s'orientent d'une manière remarquable.

Les phénomènes que nous venons d'observer avec les solvants organiques sont donc semblables à ceux que l'on observe avec l'eau : toutefois, le choix du solvant intervient : dans certains cas, certains solvants font apparaître des faces permettant de connaître la direction de susceptibilité maxima. D'autre part, ils empêchent certains phénomènes de se produire : le β -naphtol, par exemple, en solution dans l'alcool, ne présente pas le phénomène de la double orientation.

Le champ d'action se trouve ainsi étendu à une classe de corps appartenant à la chimie organique, pour lesquels les préparations par voie aqueuse sont impossibles.

XI. APPLICATIONS DES PHENOMENES D'ORIENTATION DES MICRO-CRISTAUX A L'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE & QUALITATIVE APPLICATIONS DIVERSES.

Applications à la chimie analytique quantitative.

Nous avons vu , aux chapitres précédents, que le phénomène de la double orientation donnait lieu à la mesure d'un angle θ , relié à l'angle ψ par une expression mathématique que nous avons calculée pour les faces (010) et (110). Nous avons vu d'autre part, qu'un bon nombre de cristaux monocliniques formés par les sels doubles de la série magnésienne présentaient le phénomène de la double orientation, soit pour les faces (010) , soit pour les faces (110).

Ces sulfates doubles sont tous caractérisés par un angle ψ qui diffère d'un cristal à l'autre. Etant isomorphes, ils ont la propriété de syncristalliser et de donner naissance à des cristaux mixtes dont la composition est de la forme :



A (ou A') = K ou NH_4 B = Ni, Co, Fe, Cu B' = Mg, Zn

On peut alors se demander quel est l'angle ψ de ce nouveau cristal, et comment il est relié aux deux autres angles ψ des cristaux composants primitifs. Cet angle ψ est une fonction de m et n : sa connaissance peut donc permettre d'effectuer une analyse quantitative du cristal.

J'ai opéré sur des cristaux mixtes de sulfate de fer et d'ammonium et de sulfate de magnésium et d'ammonium, mélangés en proportions variables : le cristal mixte obtenu est formé par des cristaux paramagnétiques et diamagnétiques. Si nous désignons par χ le coefficient d'aimantation massique du cristal mixte, par χ_p celui du constituant paramagnétique, et par χ_d celui du constituant diamagnétique, par m_p la masse du constituant paramagnétique entrant dans le cristal et par m_d celle du constituant diamagnétique , on a la relation :

$$\chi_o = \frac{m_p}{m_p+m_d} \chi_p + \frac{m_d}{m_p+m_d} \chi_d \quad (191)$$

Dans le cas où j'ai opéré, les cristaux mixtes se déposaient suivant des faces (110) pour la région étudiée. Il convient donc de calculer les expressions suivantes, entrant dans la formule (147) :

$$(\chi_1 - \chi_2)_0 \sin 2\psi_0, (\chi_1 - \chi_2)_0 \cos 2\psi_0, (\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_3)_0$$

χ_0 est donné par l'expression classique :

$$\chi_{on} = \chi_{ok} \cos^2 (\vec{n}, \vec{k})$$

En effectuant le calcul par une méthode analogue à celle du chapitre VII, mais pour une face (010), ($p=0, q=1$), on arrive aux expressions :

$$\begin{aligned} \chi_{on} &= S_o C^2 + T_o N^2 + M_o N'^2 + U_o CN \\ \chi_{pn} &= S_p C^2 + T_p N^2 + M_p N'^2 + U_p CN \\ \chi_{dn} &= S_d C^2 + T_d N^2 + M_d N'^2 + U_d CN \end{aligned} \quad (192)$$

Les S, T, U , sont fournis par les expressions (141) et les M valent $\chi_3 \sin \beta$.

Nous poserons pour simplifier l'écriture :

$$\frac{m_p}{m_p + m_d} = A_p \quad \frac{m_d}{m_p + m_d} = A_d \quad (193)$$

En comparant les expressions (191) et (192), on en tire :

$$\begin{aligned} S_o &= A_p S_p + A_d S_d \\ T_o &= A_p T_p + A_d T_d \\ M_o &= A_p M_p + A_d M_d \\ U_o &= A_p U_p + A_d U_d \end{aligned} \quad (194)$$

On obtient les relations :

$$(\chi_1 + \chi_2)_o + (\chi_1 - \chi_2)_o \cos 2\psi_o = A_p [(\chi_1 + \chi_2)_p + (\chi_1 - \chi_2)_p \cos 2\psi_p] + A_d [(\chi_1 + \chi_2)_d + (\chi_1 - \chi_2)_d \cos 2\psi_d]$$

$$(\chi_1 + \chi_2)_o - (\chi_1 - \chi_2)_o \cos 2\psi_o = A_p [(\chi_1 + \chi_2)_p - (\chi_1 - \chi_2)_p \cos 2\psi_p] + A_d [(\chi_1 + \chi_2)_d - (\chi_1 - \chi_2)_d \cos 2\psi_d]$$

(195)

$$\chi_{o3} = A_p \chi_{p3} + A_d \chi_{d3}$$

$$(\chi_1 - \chi_2)_o \sin 2\psi_o = A_p (\chi_1 - \chi_2)_p \sin 2\psi_p + A_d (\chi_1 - \chi_2)_d \sin 2\psi_d \quad (196)$$

La dernière de ces relations est précisément l'une de celles qui entrent dans la formule (147). En combinant les trois premières relations (195), on obtient les deux autres relations cherchées :

$$(\chi_1 - \chi_2)_o \cos 2\psi_o = A_p (\chi_1 - \chi_2)_p \cos 2\psi_p + A_d (\chi_1 - \chi_2)_d \cos 2\psi_d \quad (197)$$

$$(\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_3)_o = A_p (\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_3)_p + A_d (\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_3)_d$$

Nous posons :

$$A_p = \frac{y}{100} \quad \text{d'où} \quad A_d = \frac{100 - y}{100} \quad (198)$$

y désignant le pourcentage de corps paramagnétique (ici $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4\text{Fe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) qui entre dans la composition du cristal mixté.

Nous négligeons la correction due au diamagnétique du sulfate double de fer et d'ammonium. Il nous faudra apporter une correction à la composition du cristal : en effet, nous partons de solutions qui ont la composition :

x % de sel double paramagnétique + (100-x) % de sel diamagnétique.

Nous verrons que pour $x < 0,6$, y et x diffèrent. Pour $0,6 < x < 100$, x et y ont la même valeur.

L'angle θ que nous mesurons est donné par la formule (147) qui, pour la face (110), devient :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2a \sin \beta \sqrt{b^2 + a^2 \sin^2 \beta} (\chi_1 - \chi_2)_0 \sin 2\psi_0}{b^2(\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_3)_0 + (b^2 + 2a^2 \sin^2 \beta)(\chi_1 - \chi_2)_0 \cos 2\psi_0} \quad (199)$$

En tenant compte des expressions (196), (197), (198), la formule (199) prend la forme :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{Ay + B}{Cy + D}$$

Quand le dénominateur de la fonction du second membre s'annule on a $\theta = \pi/4$ et la fonction change de signe. S-T, défini précédemment, changeant de signe, le cristal étant paramagnétique, nous devons adopter pour θ la solution $\xi(\pi/2 - \pi/2)$. Nous verrons que dans le cas qui nous occupe, $\xi = -1$. Le phénomène est alors représenté par les fonctions :

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{Arc} \operatorname{tg} \frac{Ay + B}{Cy + D} \quad \text{pour } \theta < \pi/4$$

$$\text{et} \quad \theta = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{Arc} \operatorname{tg} \frac{Ay + B}{Cy + D} \quad \text{pour } \pi/4 < \theta < \pi/2 \quad (200)$$

Dans les calculs, nous adoptons pour les paramètres du cristal mixte la moyenne arithmétique des valeurs adoptées pour les constituants, soit :

$$a : b : c = 0,7433 : 1 : 0,4935 \quad \beta = 106^\circ 57'$$

Nous avons également :

$$\begin{array}{ll} (\chi_1 - \chi_2)_p = 2.582 & \text{Coefficients d'aimantation moléculaire} \\ (\chi_1 - \chi_2)_d = 1,1 & \text{Coefficients d'aimantation moléculaire} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} (\chi_1 - \chi_3)_p = 213 & \\ (\chi_1 - \chi_3)_d = 0,6 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} (\chi_3 - \chi_2)_p = 2.369 & \\ (\chi_3 - \chi_2)_d = 0,5 & \end{array}$$

$$M_p = 392,158$$

$$M_d = 360,628$$

$$\psi_p = + 54^\circ$$

$$\psi_d = - 5^\circ$$

Nous poserons $y = f(x) = x \varphi(x)$

La courbe représentant le phénomène est définie par :

$$\operatorname{tg} 2 \theta = \frac{1545 x \varphi(x) - 11,906}{-1357 x \varphi(x) + 89,370} \quad (199 \text{ bis})$$

Pour $x = y$, on a $\varphi(x) = 1$. La courbe (1) obtenue pour $x = y$ (courbe supérieure de la figure) correspond au cas d'un cristal mixte qui aurait la composition :



Or, au cours des expériences, nous formons les cristaux mixtes à partir de solutions qui ont la composition ci-dessus. Les cristaux mixtes obtenus n'ont pas nécessairement la même composition que la solution, à température constante.

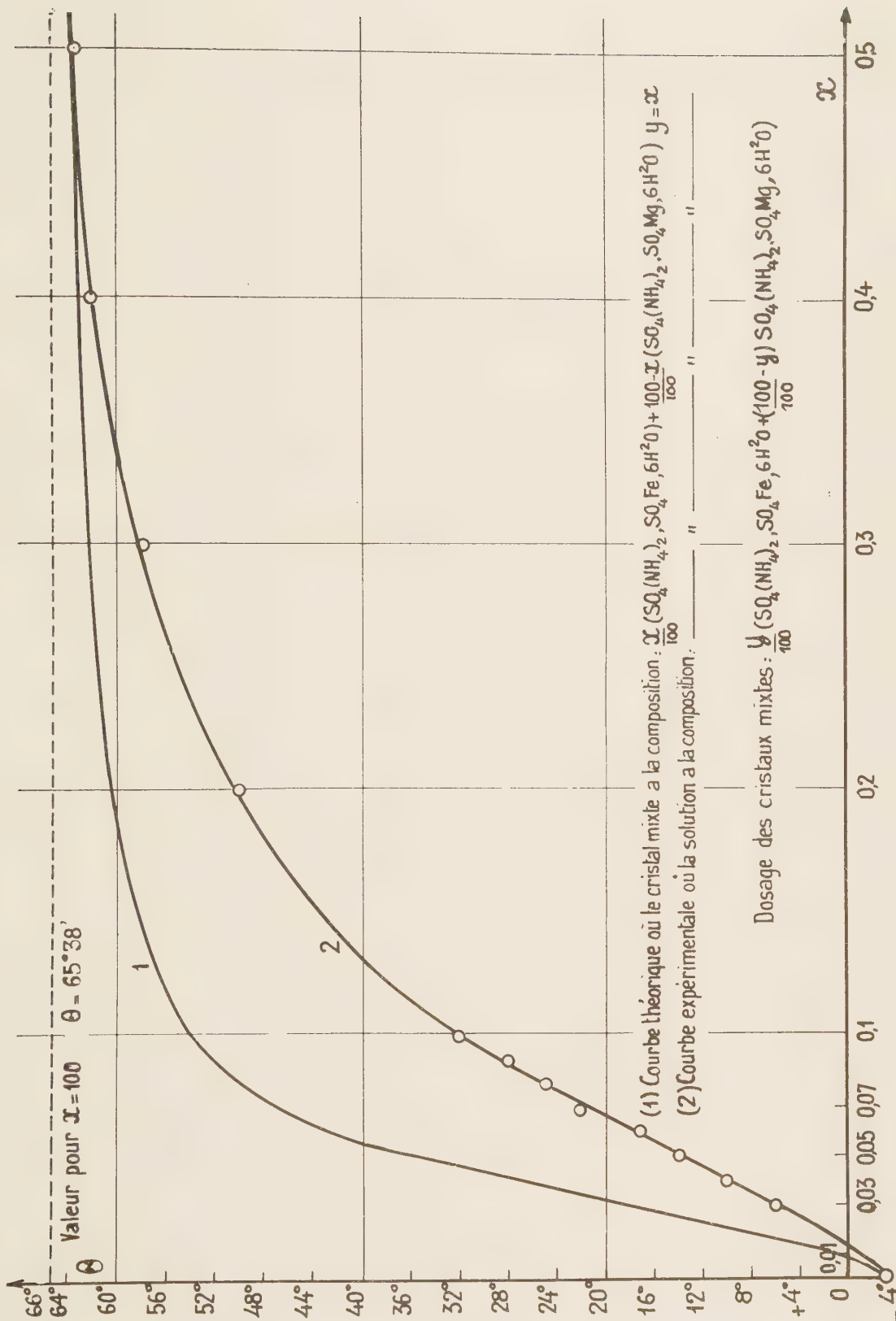
Par suite, la courbe expérimentale (2) (courbe inférieure) où x représente toujours le pourcentage de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, \text{SO}_4\text{Fe}, 6\text{H}_2\text{O}$ introduit dans la solution, ne coïncidera pas nécessairement avec la courbe (1).

Pour $\varphi(x) = 1$ ($y = x$), l'expression (199 bis) représente la courbe (1). Si nous donnons à $\varphi(x)$ les valeurs indiquées dans le tableau ci-après, on obtient la courbe expérimentale (2).

On constate que la courbe expérimentale et la courbe théorique, correspondant à la composition des solutions coïncident pour $x = 0$ et pour toutes les valeurs de x supérieures à 0,6 jusqu'à $x = 100$. Dans l'intervalle que nous avons mesuré ($0,03 < x < 0,6$) où θ croît rapidement, les valeurs sont discordantes. En partant de la courbe expérimentale, nous avons calculé la fonction $\varphi(x)$ par points. Les cristallisations ont été faites à la même température et nous avons toujours considéré les premiers cristaux mixtes formés.

Ces cristaux mixtes ont été obtenus à partir des solutions sursaturées, comme décrit précédemment. Ces premiers cristaux qui se forment sur la lame sont obtenus en quantités trop faibles pour qu'une analyse chimique quantitative puisse permettre un dosage précis.

D'autre part, si l'on laisse cristalliser la solution en dehors du champ, et si l'on prélève une goutte de solution dans laquelle les microcristaux sont déjà formés en suspension, ces derniers s'orientent mal dans le champ : on observe toutes les orientations possibles et l'angle θ ne peut pas être obtenu.



Dans le tableau ci-dessous, θ calculé correspond au cas $\varphi(x) = 1$ ($y = x$) $\varphi(x)$ est calculé à partir de θ observé.

x	θ calculé	$\varphi(x)$	$x\varphi(x)$	θ Observé
0	- 3°48'	1	0	- 3°
0,03	+17°38'	0,561	0,0168	+ 6°
0,04	27°26'	0,544	0,0217	10°
0,05	35°53'	0,524	0,0262	14°
0,06	42°11'	0,447	0,0268	17°
0,07	46°40'	0,328	0,0229	22°
0,08	49°52'	0,306	0,0245	25°
0,09	52°13'	0,291	0,0262	28°
0,1	54°	0,283	0,0283	32°
0,2	60°45'	0,402	0,0804	50°
0,3	62°34'	0,461	0,138	58°
0,4	63°24'	0,647	0,258	62°
0,5	63°53'	0,834	0,417	63°30'
0,6	64°12'	1	0,6	64°
..				
1	64°48'	1	1	64°30'
..				
10	65°34'	1	10	65°30'
..				
100	65°38'	1	100	65°30'

Pour $0,03 < x < 0,1$ le phénomène observé peut pratiquement être représenté par la droite :

$$\theta^{\circ} = 371,42 x - 5,142$$

où θ est exprimé en degrés et fractions décimales de degrés.

Quand x varie de 20 à 40, on observe des faces $b(010)$ et des faces $p(110)$ sur la préparation. Quand x varie de 40 à 100, on n'observe plus que des faces $b(010)$. L'angle mesuré vaut $\theta = \psi = 54^{\circ}$.

Il est donc possible de doser, en mesurant θ , le pourcentage de sulfate double de fer et d'ammonium contenu dans le cristal mixte. Ce pourcentage doit être environ de 0,03 pour que des mesures correctes puissent être effectuées. (Ceci correspond à un pourcentage de fer de l'ordre de 0,004)

La méthode peut également permettre de reconnaître des traces de fer, à l'état de sulfate ferreux, contenues dans le sulfate de magnésium et le sulfate d'ammonium, par formation d'un cristal mixte et étude de ce dernier.

Il est donc possible de doser 0,004 % de fer par cette méthode.

Analyse qualitative.

Recherche des traces de Samarium dans le Néodyme.

On sait qu'il est difficile de trouver, par voie chimique, des traces de Samarium dans le Néodyme, ces deux éléments ayant des réactions de précipitation identiques. Il faut recourir au spectre d'arc pour mettre les traces en évidence. La méthode des microcristaux orientés permet de "voir" les traces et de conclure à la présence de samarium.

On a utilisé des solutions de sulfate de Néodyme et de sulfate de Samarium, en milieu légèrement acide : nous avons identifié les sulfates cristallisant avec 8 molécules d'eau. Ces deux sulfates sont isomorphes. On sait que leur cristallisation fractionnée permet de séparer les deux éléments : le sulfate de samarium est moins soluble que celui de Néodyme et commence par se déposer le premier.

Nous avons étudié le comportement de ces sulfates dans le champ magnétique et observé qu'il était différent pour chacun d'eux.

$(\text{SO}_4)_3\text{Nd}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ appartient au système monoclinique Les paramètres⁴ ont² des² valeurs telles que :

$$a : b : c = 2,980 : 1 : 1,997 \quad \beta = 118^\circ 18'$$

Les solutions laissent déposer des faces $c(001)$ bien développées. L'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique donne de très beaux cristaux. L'axe "b" est parallèle au champ. L'angle obtus φ contenant l'axe "b" vaut 143° . Les faces $c(001)$ sont bordées par les faces $a(100)$ $\omega(11\bar{1})$ et $(1\bar{1}\bar{1})$. Cet angle φ se calcule par l'expression:

$$\text{tg } \frac{\varphi}{2} = \frac{a}{b} = 2,980 \quad \varphi = 142^\circ 54'$$

Les mesures expérimentales sont en bon accord avec cette valeur théorique. Les constantes magnétiques ont pour valeur, d'après Krishnan⁽³⁴⁾: (mesures faites à 30°C).

$$\chi_{1(M)} - \chi_{2(M)} = 806 \quad \chi_{3(M)} - \chi_{1(M)} = 187 \quad \chi_{3(M)} - \chi_{2(M)} = 993 \quad \psi = +13^\circ 36'$$

On a donc :

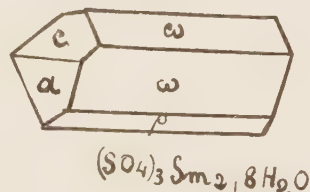
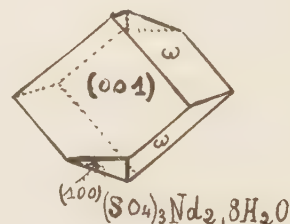
$$\chi_{3(M)} > \chi_{1(M)} > \chi_{2(M)}$$

L'axe "b" est donc dirigé suivant le champ : c'est ce que l'on observe.

$(SO_4)_3Sm_2, 8H_2O$ est isomorphe du précédent. Les paramètres ont des valeurs telles que :

$$a : b : c = 3,0326 : 1 : 2,0057 \quad \beta = 117^\circ 30'$$

Bien qu'isomorphes ces sulfates ont des faciès différents. Le sulfate de samarium possède des faces ω et ρ ($10\bar{1}$) bien développées, en sorte qu'il se présente sous la forme d'un bâtonnet formé par les faces ω et ρ . Placé dans le champ, ce bâtonnet s'oriente perpendiculairement au champ, de sorte que l'intersection des faces $a(100)$ et $\rho(10\bar{1})$ - parallèle à l'axe "b" - est dirigée suivant le champ. L'intersection des faces ρ et ω est normale à l'axe "b". Le bâtonnet reposant sur la face ρ se situera donc perpendiculairement au champ, si ce dernier est parallèle à "b".



Les constantes magnétiques ont pour valeur (34) :

$$\chi_{1(M)} - \chi_{2(M)} = 433 \quad \chi_{1(M)} - \chi_{3(M)} = 52 \quad \chi_{3(M)} - \chi_{2(M)} = 381 \quad \psi = +52^\circ 42'$$

Nous avons vu que, dans une face ($\rho 0r$), l'axe "b" se dirigera suivant le champ si l'on a l'inégalité :

$$\sin^2 (\beta - \psi + \varphi) > \frac{\chi_1 - \chi_3}{\chi_1 - \chi_2}$$

φ est l'angle de OZ et ON, (ON étant la normale à la face (pOr)). Il est défini par :

$$\sin \varphi = \frac{pc \sin \beta}{\sqrt{p^2 c^2 + r^2 a^2 - 2acpr \cos \beta}}$$

(Si p est négatif, on change φ en $\varphi + \pi$)
En remplaçant les lettres par leur valeur, on trouve :
 $\varphi = + 40^\circ 11'$ $\sin^2 (\beta - \psi + \varphi) = 0,933$. Le rapport des anisotropies vaut 0,120. Il s'ensuit que l'inégalité est satisfaite et que le comportement du cristal dans le champ est conforme à la théorie.

Nous avons opéré sur le sulfate de samarium en solution neutre et en solution légèrement acide. Dans ce dernier cas, comme pour le sulfate de néodyme, il nous a paru que les cristaux étaient mieux formés. Il convient d'éviter un excès d'acide qui peut donner naissance à du sulfate acide.

Nous avons opéré ensuite sur des solutions sulfate de néodyme + sulfate de samarium, ce dernier intervenant dans le mélange dans une proportion de 1 % : à cette concentration, on voit une multitude de petits batonnets qui cristallisent d'une part, et des faces c(001) du sulfate de néodyme qui se forment d'autre part. Le sulfate de samarium, qui se forme en premier, permet donc de déceler l'ion Sm^{+++} en présence de l'ion Nd^{+++} .

Les cristaux de samarium sont beaucoup plus petits que ceux de néodyme. Pour des concentrations inférieures à 1 % le phénomène se produit encore, mais les cristaux sont encore plus petits. La fig.69 montre le phénomène observé pour une concentration de 1 % en sulfate de samarium. On constate que la grosseur et la fréquence des cristaux de sulfate de samarium augmentent lorsque la proportion de Sm dans la solution augmente.

Les sulfates utilisés provenaient du Laboratoire des Terres Rares de Bellevue.

Identification des alcalino-terreux Calcium, Baryum, Strontium.

Les alcalino-terreux sont identifiés par leurs précipités d'oxalate orientés. On précipite les solutions de chlorures par l'acide oxalique dans le champ : on obtient, de cette manière, des précipités orientés qui sont différents pour les trois cations, et qui permettent de les différencier

Calcium.

L'oxalate de calcium cristallise dans le système quadratique et les cristaux orientés ne sont visibles qu'à l'immersion (grossissement minimum de 900 fois). On a intérêt à opérer sur des solutions très diluées où le précipité se forme lentement (oxalate à $3 \text{ H}_2\text{O}$).

Les cristaux observés ont la forme ci-contre : cette forme ressemble à celle de la face (001) du sulfate de cobalt. Le champ est dirigé suivant la plus grande longueur du cristal. Les cristaux quadratiques à $3 \text{ H}_2\text{O}$ ont pour paramètres des valeurs telles que :



$$a : c = 1 : 1,6416$$

L'axe A_4 se place parallèlement au champ. (fig.70)

Baryum.

Le précipité d'oxalate de baryum se présente sous deux aspects différents :

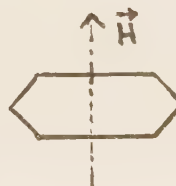
1°) Des aiguilles présentant la double orientation, inclinées de 15° sur la direction du champ.

2°) Des aiguilles dont la plus grande longueur est normale au champ. Nous sommes en présence de deux variétés d'hydrates. Les aiguilles présentant la double orientation apparaissent d'abord, puis ensuite les autres. Les renseignements cristallographiques manquent sur ces deux variétés d'oxalates (fig.71).

Strontium.

Les cristaux sont très petits, mais, contrairement au calcium, peuvent grossir à un point tel qu'un grossissement inférieur à 100 fois peut permettre d'observer leur forme géométrique. Dans les solutions très diluées, il convient quelquefois d'opérer à l'immersion. Les cristaux ont au premier aspect la même forme que ceux d'oxalate de calcium, mais leur plus grande longueur est normale au champ : on ne peut donc pas les confondre avec ceux d'oxalate de calcium. Les renseignements cristallographiques manquent (fig.72) .

La méthode permet donc de reconnaître les alcalino-terreux directement sur leur précipité d'oxalate, ces précipités étant très bien orientés par un champ de 15.000 à 20.000 gauss.



Obtention de polaroïds au moyen de microcristaux dichroïques orientés.

J'ai essayé d'obtenir des polaroïds en orientant des microcristaux dichroïques de bleu de méthylène et d'hérapathite : on obtient effectivement des couches dichroïques polarisantes. Toutefois, l'épaisseur des couches obtenues , par simple évaporation sur une lame de verre, n'était pas uniforme. L'hérapathite (sulfate d'iodoquinine) obtenue au laboratoire était mise en suspension dans un vernis épais constitué par de la nitrocellulose dissoute dans de l'acétate d'amyle pur. Les microcristaux sont très bien orientés : il conviendrait de poursuivre les recherches pour obtenir des couches uniformes et parfaitement transparentes, pouvant constituer des polaroïds. Des recherches dans cette voie seront entreprises ultérieurement.

CONCLUSIONS.

Comme conclusion à ces recherches, je préciserai les quelques points suivants :

1°) Une solution aqueuse légèrement sursaturée laisse déposer sur un support plan horizontal, placé dans le champ magnétique, des microcristaux orientés, que le corps soit paramagnétique ou diamagnétique, - exception faite pour les corps appartenant au système cubique. La même conclusion est valable pour les microcristaux obtenus par précipitation.

2°) Les lois présidant à l'orientation de ces microcristaux sont identiques à celles établies pour les cristaux anisotropes. Il peut y avoir des exceptions - rares - comme pour $\text{SO}_4\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$.

3°) Les préparations orientées facilitent pour le chimiste l'identification des corps (identification, par exemple de Ca, Ba, Sr, au moyen des précipités orientés d'oxalate).

4°) Le phénomène de la double orientation est la conséquence des lois d'orientation des cristaux anisotropes. Il permet, pour une face (010), de calculer l'angle ψ chez les cristaux monocliniques. Pour une face (pq0), il permet de discerner les cristaux monocliniques et tricliniques de ceux des autres systèmes et de vérifier les lois de l'orientation.

5°) Mêmes conclusions qu'au 1° si l'eau est remplacée par un solvant organique. La nature du solvant importe.

6°) Le phénomène de la double orientation permet d'effectuer des dosages d'éléments dans les cristaux mixtes. Les phénomènes de simple orientation peuvent permettre de déceler des traces de corps - (traces de Sm dans Nd, par exemple).

REMERCIEMENTS.

J'adresserai, pour terminer ce mémoire, l'expression de mes remerciements à tous ceux qui m'ont apporté une aide matérielle au cours de ces recherches, ou qui, par leurs conseils, m'ont permis de mener à bonne fin ce travail entrepris sous la direction de mon regretté Maître Aimé COTTON, à qui j'aurais été heureux de pouvoir témoigner toute ma gratitude.

J'adresserai en particulier tous mes remerciements à MM. les Professeurs J. WYART et P. JACQUINOT, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont procuré les corps à étudier, en particulier à M. F. TROMBE, qui m'a procuré les sels de samarium et de néodyme.

BIBLIOGRAPHIE.

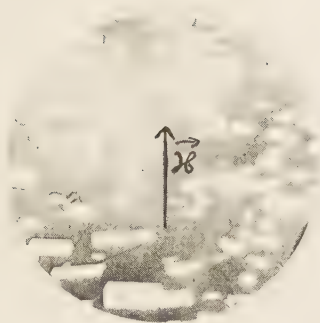
- (1) W.A. WOOSTER A text Book on crystal physics.
Cambridge (1938) p. 277
- (2) Ch. SORET Eléments de Cristallographie Physique
G. Villars (1893)
- (3) E. MATHIEU Théorie du Potentiel
Gauth. Villars (1885-86)
- (4) A. COTTON Symétrie des cristaux et Symétrie molé-
culaire.
Extrait de : " Les Progrès de la
Physique Moléculaire "
(1917) , 114 Gauthier-Villars.
- (5) K.S. KRISHNAN,
B.C. GUHA &
S. BANERJEE Phil. Trans. Roy. Soc. London 1933, 231,
235-62
- (6) A. COTTON, H. MOUTON
& .P. DRAPIER C.R. 1913, 157, 1063-65 et 1519
- (7) G. MESLIN C.R. 1903, 136, 888-9, 930-2, 1059-61,
1305-8, 1438-40, 1641-3.
- (8) J. CHAUDIER C.R. 1903, 137 , 248-50
C.R. 1906, 142 , 201-3
Ann. Chim. & Phys. 1908 , 8° Ser. XV,
67-140.
- (9) S. PROCOPIU Ann. Phys. 1924, 10° Ser. 1 , 213-92
- (10) G. DUPOUY Recherches expérimentales sur les
propriétés magnétiques des cristaux.
Contribution à la mesure des champs
magnétiques.
Ann. Phys. 1931, X Ser. XV, 495-591
- (11) FARADAY Les actions magnéto-cristallines.
Proc. Roy. Soc. 7, dec. 1848.
Phil. Mag. XXXIV (1848), 45
Phil. Trans. 1849, 1 .
- (12) TYNDALL Diamagnétism and magne-cristallic
action. Laymann Green and C° Edit.
Londres (1870)
- (13) MAYER Wiener Berichte 1899

- (14) T.C. PORTER Proc. Roy. Soc. 1904, LXXIII , 5
- (15) G. ROAZIO Zeitsch. für Kristal. 1928, 59, 88
- (16) G. MAYR Rend. Ist. Lomb. di Scienze e Lett.
1945, 78 , 459-71 , 511-18
 79 , 261
 82 , 406-10
- (17) M.P. GAUBERT Recherches récentes sur le faciès des
cristaux (1911) Hermann.
- (18) GROTH Chemische Kristallographie I à V.
- (19) G. MESLIN Sur la mesure des constantes magnéti-
-ques.
Ann. Chim. & Phys. 1906, VII, 145-94
- (20) K.S. KRISHNAN Phil. Trans. Roy. Soc. London 1934,
N.C. CHAKRAVORTY 232 , 99-115
S. BANERJEE
- (21) Ed. PALMANS Piézo-Electricité 1946, Eyrolles p.31
- (22) J. WYART Cours de cristallographie C.D.U. Paris
- (23) J. BLANDIN C.R. 1949, 228, 1718-20
- (24) A. COTTON C.R. 1949, 228, 1775-77
- (25) K.S. KRISHNAN Phil. Trans. Roy. Soc. London 1936,
S. BANERJEE 235 , 343-66
- (26) J. BLANDIN C.R. 1949, 229 , 1015-6
- (27) J. BLANDIN C.R. 1951, 233 , 1299-1301
- (28) J. BLANDIN C.R. 1949, 229 , 1075-7
- (29) A.E.H. TUTTON Crystallography and Practical Measure-
-ment 1922, 1 , 255-6 Macmillan & C°
London
- (30) A.E.H. TUTTON Crystallography and Practical Measure-
-ment 1922, 1 , 282-98 , Macmillan &
C° London .
- (31) K.S. KRISHNAN Phys. Rev. 1936, 50, 860-3
A. MOOKHERJI

- (32) K.S. KRISHNAN Phys. Rev. 1938, 54 , 533-9
A. MOOKHERJI
- (33) K.S. KRISHNAN Phys. Rev. 1938, 54 , 841-5
A. MOOKHERJI
- (34) K.S. KRISHNAN Phil. Trans. Roy. Soc. London
A. MOOKHERJI 1938, 237 , 135-59
-



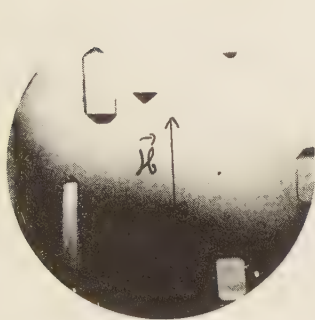
1 - Sulfate de nickel
 $\text{SO}_4\text{Ni}, 7\text{H}_2\text{O}$



2 - Sulfate de magnésium
 $\text{SO}_4\text{Mg}, 7\text{H}_2\text{O}$



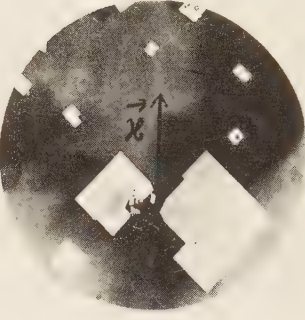
3 - Sulfate de zinc
 $\text{SO}_4\text{Zn}, 7\text{H}_2\text{O}$



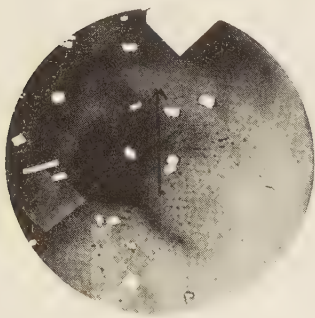
4 - Phosphate monopotassique



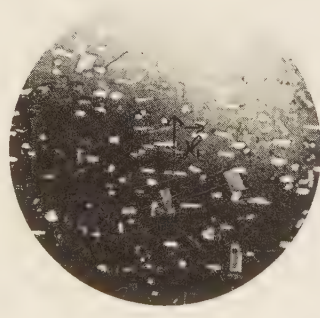
5 - Phosphate monopotassique



6 - Nitrate d'argent



7 - Nitrate d'argent



8 - Sulfate de potassium
 SO_4K_2



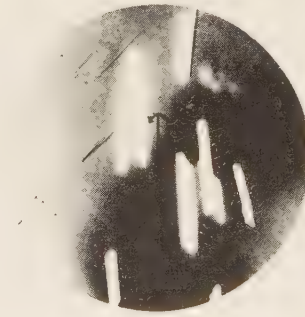
9 - Sel de Seignette



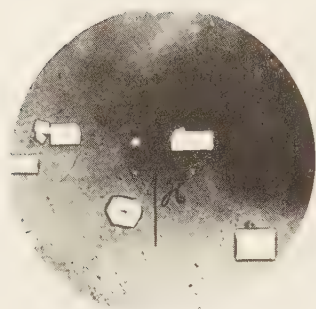
10 - Sel de Seignette



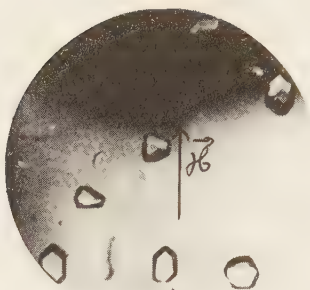
11 - Acide picrique



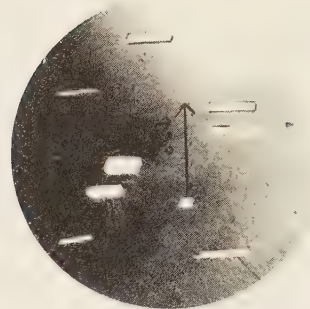
12 - Acide picrique



13 - Acide oxalique



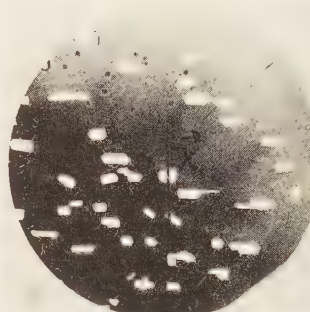
14 - Acétate de sodium



15 - Acétate neutre de plomb



16 - Bicarbonate de sodium



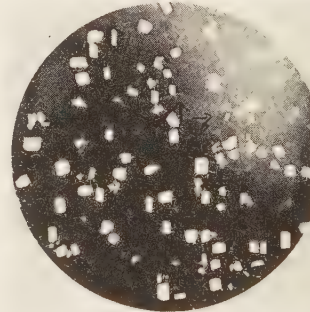
17 - Sulfate de cobalt



18 - Sulfate de cuivre
et de potassium



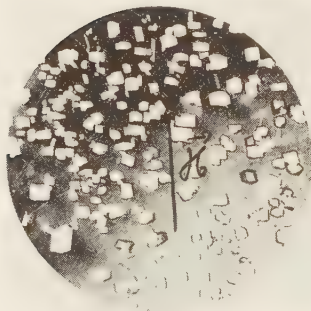
19 - Sulfate de fer
et de potassium



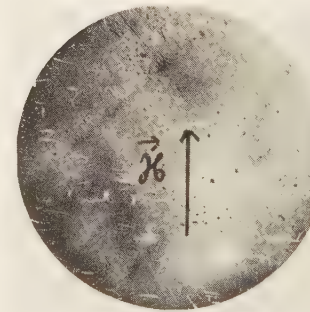
20 - Sulfate de magnésium
et d'ammonium



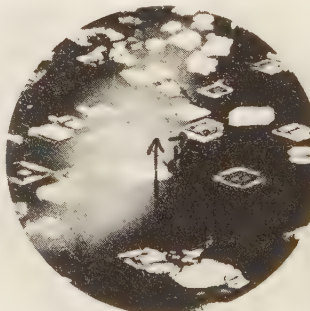
21 - Sulfate de cuivre
et d'ammonium



22 - Hyposulfite de sodium



23 - Acide cinnamique



24 - Acide citrique



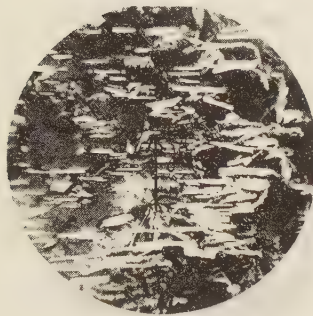
25 - Nitrate de cadmium



26 - Nitrate de cadmium



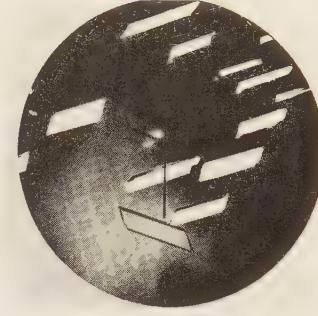
27 - Nitrate de cadmium



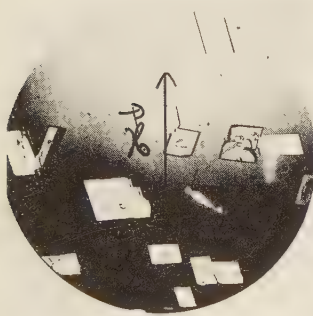
28 - Iodure de cadmium



29 - Bisulfate de quinine



30 - Sulfate de cuivre



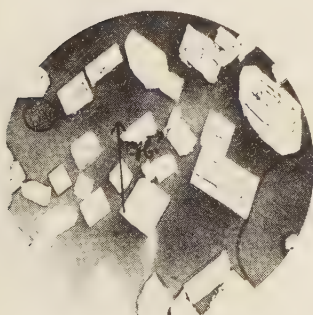
31 - Sulfate ferreux



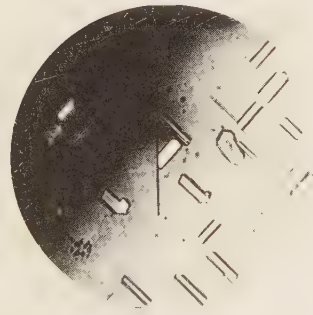
32 - Sulfate ferreux



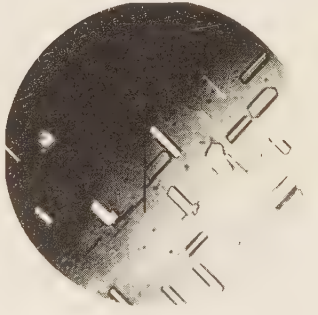
33 - Sulfate de cobalt



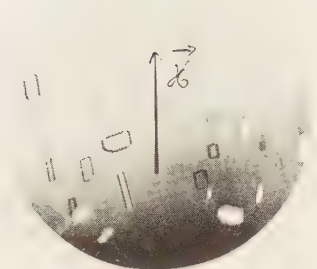
34 - Sulfate de cobalt



35 - Sulfate de cobalt
et d'ammonium



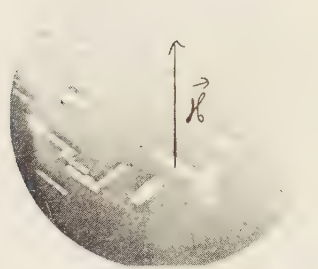
36 - Sulfate de cobalt
et d'ammonium



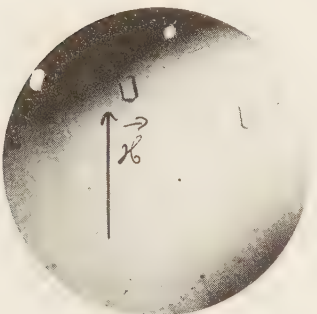
37 - Sulfate de nickel
et d'ammonium



38 - Sulfate de nickel
et d'ammonium



39 - Sulfate de fer
et d'ammonium



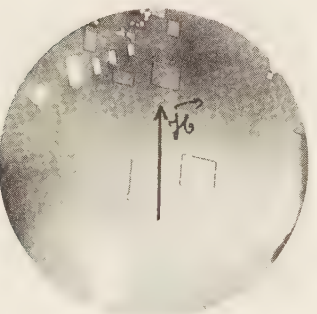
40 - Sulfate de manganèse
et d'ammonium



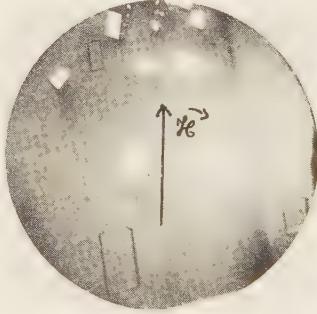
41 - Sulfate de magnésium
et de potassium



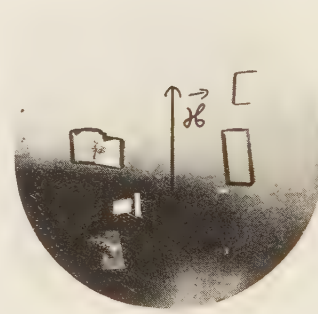
42 - Sulfate de magnésium
et de potassium



43 - Sulfate de nickel
et de potassium



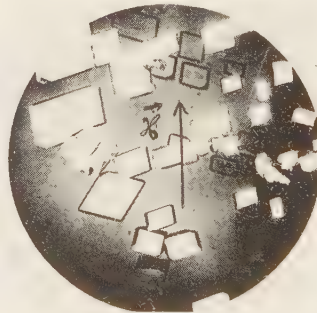
44 - Sulfate de nickel
et de potassium



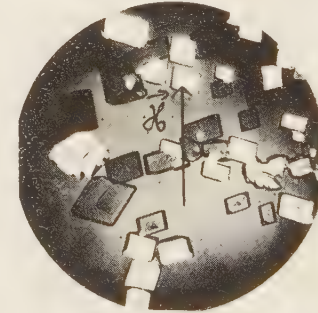
45 - Sulfate de zinc
et de potassium



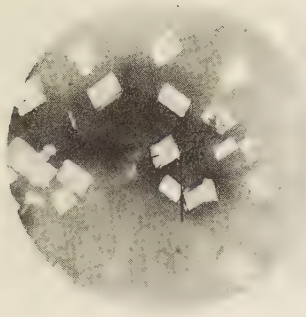
46 - Sulfate de zinc
et de potassium



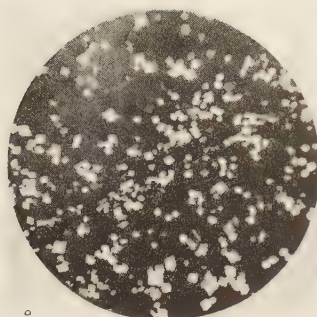
47 - Sulfate de cobalt
et de potassium



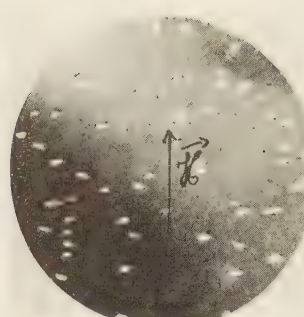
48 - Sulfate de cobalt
et de potassium



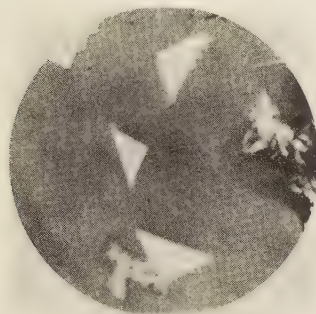
49 - Phosphate de sodium
et d'ammonium



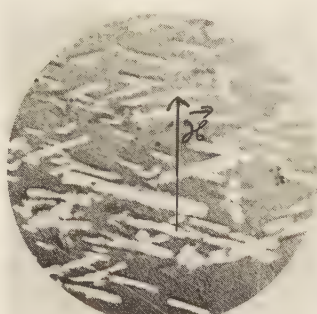
50 - β - naphthol (sans action
du champ magnétique)



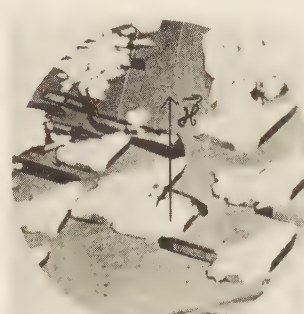
51 - β - naphthol (avec action
du champ magnétique)



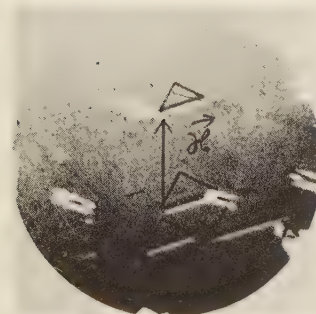
52 - Acide tartrique droit



53 - Acide tartrique droit



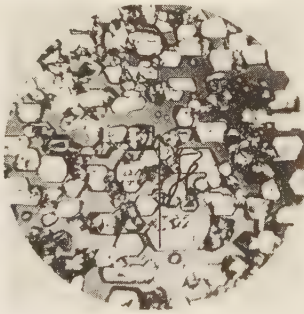
54 - Acide tartrique droit



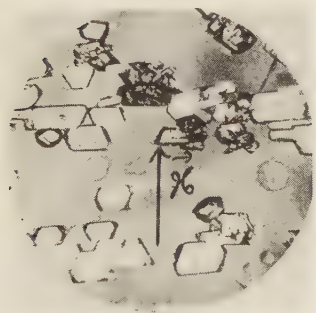
55 - Acide tartrique droit



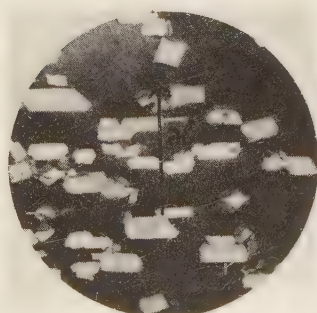
56 - Acide tartrique droit



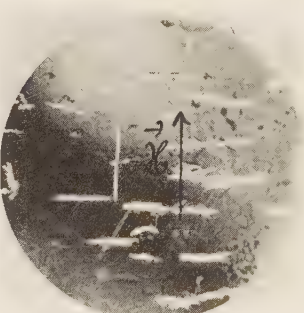
57 - Benzophénone
Solvant : alcool



58 - Benzophénone
Solvant : alcool



59 - Benzophénone - Solvant :
Tétrachlorure de carbone



60 - Benzophénone
Solvant : benzène



61 - Benzophénone
Solvant : acétone



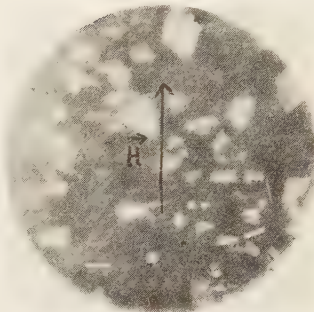
62 - Camphoquinone
Solvant : alcool



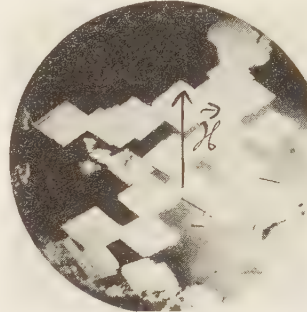
63 - Nitronaphtalène - α
Solvant : alcool



64 - Salol
Solvant : alcool



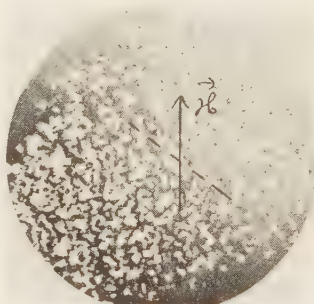
65 - Salol
Solvant : alcool



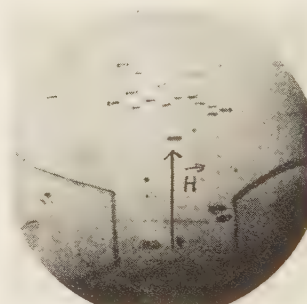
66 - Naphtalène
Solvant : alcool



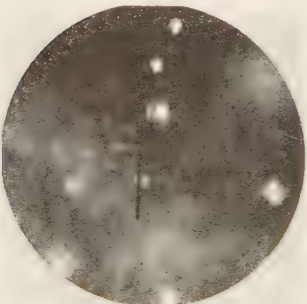
67 - Orientation du naphtalène par sublimation
(Cristaux à l'extinction)



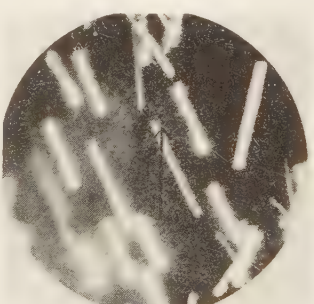
68 - Comme 67, mais orientation à 45° (maximum de flux lumineux)



69 - Recherche des traces de Sm dans Nd



70 - Précipité orienté
d'oxalate de calcium



71 - Précipité orienté
d'oxalate de baryum



72 - Précipité orienté
d'oxalate de strontium

TABLE DES MATIERES

I	- Rappel des calculs fondamentaux relatifs aux cristaux anisotropes et des principales définitions	9
II	- Nature et situation de l'ellipsoïde d'orientation inverse dans les sept systèmes cristallins	33
III	- Méthode permettant l'obtention des microcristaux orientés par le champs magnétique	40
IV	- Quelques considérations sur l'orientation des microcristaux dans le champ magnétique	47
V	- Quelques résultats expérimentaux pour les cristaux uni-taxés et les cristaux du système orthorhombiques	49
VI	- Quelques résultats expérimentaux pour les cristaux monocliniques ne présentant pas le phénomène de la "double orientation"	61
VII	- Le phénomène de la "double orientation symétrique" chez les cristaux holoédriques du système monoclinique	71
VIII	- Ce que devient le phénomène de la double orientation chez les cristaux monocliniques du type hémiedre énantiomorphe	90
IX	- Un phénomène de double orientation particulier chez le cristal triclinique $\text{SO}_4\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$	93
X	- Etude de quelques corps solubles dans les solvants organiques. Influence du solvant	101
XI	- Applications des phénomènes d'orientation des microcristaux à l'analyse chimique quantitative et qualitative. Applications diverses	106

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

**Quelques expériences
sur le comportement des microcristaux
dans le champ électrique**

Vu et approuvé :

Paris, le 8 Mai 1953

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A Chatelet

Vu

et Permis d'imprimer :

**Pour le Recteur de l'Académie
de Paris,**

**Le Vice-Président
du Conseil de l'Université,**

J. Band

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

**Quelques expériences
sur le comportement des microcristaux
dans le champ électrique**

Vu et approuvé :

Paris, le 8 Mai 1953

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A Châtelet

Vu

et Permis d'imprimer :

**Pour le Recteur de l'Académie
de Paris,**

**Le Vice-Président
du Conseil de l'Université,**

J. Baril